

16
2Ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

"EVALUACION CATALITICA DE $Co-Mo$ SOBRE
SOPORTES MIXTOS ALUMINA-TITANIA EN LA
REACCION DE HIDRODESULFURACION DE
TIOFENO."

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JUAN ANTONIO MATURANO ROJAS

ASESOR: M. EN C. LUIS CEDEÑO CAERO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

27/09/99



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Evaluación catalítica de Co-Mo sobre soportes mixtos aluminio-titanio
en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno

que presenta el pasante: Juan Antonio Maturano Rojas
con número de cuenta: 9456309-2 para obtener el TÍTULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

ATENTAMENTE.
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 25 de Enero de 199 99

PRESIDENTE M. en C. Rene Miranda Ruvalcaba

VOCAL I.Q. Alvaro Leo Ramirez

SECRETARIO M. en C. Luis Cedeño Cacro

PRIMER SUPLENTE Dra. Suemi Rodríguez Romo

SEGUNDO SUPLENTE M. en C. Gabriel A. Arroyo Razo

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Julio y Otilia por guiarme por el camino correcto y apoyarme en todo momento.

A mis hermanos Hugo, Elianne, Rogelio, Viridiana, Eduardo y Oscar por estar siempre cerca de mí.

A mis tíos Raymundo y Graciela por brindarme su apoyo y cariño.

A mi asesor Luis Cedeño Caero por su amistad, comprensión y la ayuda brindada en todo momento y en todos los sentidos para la realización de este trabajo.

A Daniel Díaz Herrera y a sus padres Jesús y Francisca por hacerme sentir parte de su familia.

A los amigos y maestros de la FES-Cuautitlán por su apoyo y enseñanza

A todos los amigos, maestros y demás personas que integran la UNICAT.

Al convenio UNAM-IMP-PEMEX Refinación por el apoyo brindado.

ÍNDICE

Introducción.....	1
Objetivos.....	4

I GENERALIDADES

1.1 Antecedentes.....	5
1.2 Hidrodesulfuración del petróleo.....	8
1.3 Catalizadores.....	12
1.4 Génesis de los catalizadores.....	14
1.5 Caracterización de catalizadores por las técnicas de sulfuración y reducción a temperatura programada.....	15
1.6 Catalizadores de Ni-Mo/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	16

II TRABAJO EXPERIMENTAL

2.1 Prueba de actividad catalítica.....	19
2.2 Caracterización de catalizadores.....	25
2.2.1 Descripción de las técnicas TPS y TPR-S.....	27

III ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Sulfuración a temperatura programada (TPS).....	30
---	----

3.2 Reducción de catalizadores sulfurados a temperatura programada (TPR-S) sin ser sometidos a prueba de actividad catalítica.....	43
3.3 Pruebas de actividad catalítica.....	50
3.4 Reducción de catalizadores a temperatura programada (TPR-S) después de la prueba de actividad catalítica.....	55
Conclusiones.....	65
Bibliografía.....	67
Apéndice I.....	70
Apéndice II.....	73
Apéndice III.....	74
Apéndice IV.....	77
Apéndice V.....	79

INTRODUCCIÓN

La elevada contaminación ambiental de los últimos años, los problemas económicos resultantes del bajo aprovechamiento de los recursos petroleros y el incumplimiento de las normas y estándares mundiales aplicados a los productos del petróleo son consecuencia, en gran parte, de la incapacidad de eliminar o reducir a un nivel mínimo el contenido de partículas indeseables, tales como: azufre, nitrógeno, oxígeno y metales de los cortes petroleros. Estas partículas se encuentran en el petróleo formando compuestos tales como; sulfuros, tiofenos, aminas, piridinas, alcoholes y compuestos organometálicos, capaces de provocar problemas como; corrosión en equipos y líneas de proceso y envenenamiento de catalizadores de platino utilizados en procesos posteriores de refinación y craqueo catalítico.

Esta situación ha provocado que la industria petrolera se halla dado a la tarea de buscar en las últimas décadas la forma de eliminar estos compuestos.

Sustituir la tecnología actual, por una que facilite la eliminación de estos compuestos, es una alternativa impracticable debido al elevado costo que esto representa; la modificación de las condiciones de operación tales como temperatura y presión bajo las cuales se llevan acabo los procesos actuales de eliminación tampoco ha dado buenos resultados debido a que muchas veces no se obtienen los productos hidrocarburos deseados o al alto consumo de hidrógeno registrado en tales condiciones. Por lo anterior se ha optado como último recurso la modificación de los

catalizadores empleados en tal operación, abriéndose así un amplio campo de estudio dedicado a la obtención de nuevos materiales catalíticos. Las investigaciones^(1, 2) en este campo buscan hoy en día modificar los catalizadores existentes y fundar las bases teóricas que permitan comprender su comportamiento general y el efecto de los componentes y variables asociados a ellos, tales como el tipo de fase activa, promotores, soportes, aditivos, modificadores, métodos de preparación, entre otras. Con ello se busca obtener catalizadores con mejores características, haciendo modificaciones basadas en conocimientos teóricos resultantes de estos estudios, y no por simples pruebas de acierto y error. La realización de estos estudios requiere la utilización de técnicas analíticas que permitan recabar de manera correcta y precisa la información derivada de estudios como; actividad catalítica y propiedades fisicoquímicas para relacionar así el comportamiento catalítico con las características químicas y físicas propias del catalizador.

Hasta el momento existe un gran número de estudios⁽³⁻⁶⁾ que comprenden a los componentes del catalizador y los métodos de preparación utilizados. Los estudios han proporcionado información para explicar el efecto y/o funcionamiento de estas variables en el catalizador, sin embargo dicha información aún es insuficiente, además de que una buena parte de ella esta patentada por empresas privadas que lo utilizan en beneficio propio.

De los diferentes componentes del catalizador hablaremos en particular del soporte, pues recientes investigaciones^(7, 8) han demostrado que no solo tiene la función de

soportar y dispersar las especies activas, sino que también afecta a la actividad catalítica, por lo que ahora la meta es mejorarlos. Para ello una de las líneas que se sigue últimamente consiste en conjuntar soportes en los cuales se obtiene una elevada actividad catalítica con otros que tienen buenas propiedades superficiales, tales como área específica, resistencia térmica y mecánica, formando así los llamados soportes mixtos. A la fecha existen trabajos^(2,4,9,10) en los que se han empleado soportes mixtos tales como; $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_3$, entre otros, de los cuales ha llamado fuertemente la atención el soporte mixto de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, debido a que los catalizadores que utilizan este soporte han demostrado ser más activos.

El trabajo actual está dedicado a conocer más acerca del efecto de los soportes mixtos sobre la actividad catalítica, específicamente el efecto de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Para ello se prepararon catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, en donde el Co funciona como promotor, el Mo es la fase activa y la combinación $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ es el soporte mixto, la serie de catalizadores se diferencia únicamente por el contenido de titania en el soporte. Los catalizadores se sometieron a pruebas de reacción y caracterización para obtener información acerca de su actividad catalítica y de las características fisicoquímicas propias del catalizador, que nos ayuden a comprender su comportamiento. La actividad catalítica se determinó a través de la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, mientras que las técnicas de caracterización fueron; la prueba TPS (sulfuración a temperatura programada) y la prueba TPR-S (reducción de catalizadores sulfurados a temperatura programada).

OBJETIVOS

1. - Estudiar el comportamiento catalítico de CoMo sobre soportes mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.
2. - Determinar las características superficiales de los catalizadores CoMo por las técnicas de sulfuración a temperatura programada (TPS) y reducción a temperatura programada de catalizadores sulfurados (TPR-S), esta técnica se aplicará antes y después de la prueba de actividad catalítica para estudiar los cambios superficiales en las condiciones de reacción.
3. - Estudiar el efecto del promotor comparando estos resultados con los obtenidos en estudios anteriores para el sistema $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

I GENERALIDADES

1.1 ANTECEDENTES

Todos sabemos la importancia que tiene el petróleo en cualquier país, pues actualmente es el vehículo que mueve a la sociedad proporcionándole la energía que esta necesita para el desarrollo de sus diversas actividades y suministrando productos de consumo diario.

Sin embargo, la industria dedicada a su explotación ha sufrido diversas dificultades, independientemente de la crisis internacional por la que atraviesa desde hace algún tiempo, aquellas debidas al bajo aprovechamiento y a la producción de combustibles con elevado contenido de agentes contaminantes que originan NO_x y SO_x durante la combustión, que empeoran la calidad del aire en las grandes ciudades y que preocupa tanto a la población en general como a las autoridades encargadas de la protección del medio ambiente, las cuales imponen actualmente regulaciones más severas a estos combustibles.

La industria petrolera preocupada por estas situaciones buscó desde hace años formas de refinación más eficientes, cambió antiguos procesos de bajo rendimiento para cumplir con las exigencias surgidas a lo largo de los años. Sin embargo, el mejoramiento tecnológico de estos procesos se dificultó o resultó antieconómico, lo que provocó la búsqueda de otras alternativas de las cuales surgió la implementación del hidrot ratamiento (HDT) catalítico. Este proceso sigue vigente hoy en día y

representa un factor de vital importancia para la industria petrolera, pues su mejoramiento representa la solución potencial a muchos de los problemas de refinación actuales.

El hidrotratamiento es un proceso para estabilizar catalíticamente los productos del petróleo y/o eliminar los elementos inadmisibles en la materia prima o en los productos, haciéndolos reaccionar con hidrógeno. De esta forma se han estudiado ampliamente los efectos del hidrógeno sobre el petróleo bajo diferentes condiciones de temperatura y presión, obteniéndose alrededor de 30 procesos de HDT diferentes, de los cuales los más importantes son: hidrodesulfuración (HDS), hidrogenitrogenación (HDN), hidrocracking, hidroforming e hidrofining. Sin embargo el de mayor interés para la industria petrolera nacional es la HDS, debido a que el petróleo que maneja contienen entre 0.8 y 3.3 % de azufre, como es el caso del petróleo tipo Olmeca y Maya.

El mejoramiento de estos procesos se ha buscado a través de la modificación de las variables de proceso, tales como; temperatura, presión parcial de hidrógeno o el catalizador empleado. Aumentando la presión parcial de hidrógeno y la temperatura se incrementa la eliminación de azufre y nitrógeno, pero se aumenta el consumo de hidrógeno debido a la saturación de hidrocarburos, lo cual algunas veces no es deseado. Por otra parte la elevada temperatura favorece la formación de coque, que reduce la actividad y vida media del catalizador. Por lo que dichas variables son difíciles de mover fuera de los intervalos que muestra la tabla 1.1.

Tabla 1.1. - Condiciones de operación del proceso de HDS.

Condiciones del proceso	petróleo ligero (destilado)	petróleo pesado (residuo)	Coque
Temperatura (°C)	300-400	340-425	400-460
Presión (Atm.)	35-70	55-170	135-270

Por lo que la variable más factible de modificar es el catalizador. Los catalizadores de HDT desarrollados hasta ahora se obtienen de los óxidos de cobalto y molibdeno o de óxidos de tungsteno y níquel soportados en alúmina, entre otros; de los cuales los óxidos de cobalto y molibdeno sobre alúmina son de uso más general ya que han demostrado ser altamente selectivos, resistentes al envenenamiento y fáciles de regenerar. Hay que mencionar que los óxidos de estos catalizadores representan la forma comercial, pues la fase activa se presenta en forma de sulfuro.

Estos y otros catalizadores se someten actualmente a estudios e investigaciones con el fin de encontrar la forma de incrementar su poder catalítico y cumplir con los retos que enfrenta la industria de refinación del petróleo.

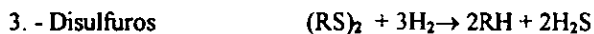
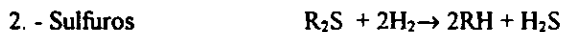
1.2 HIDRODESULFURACIÓN DEL PETRÓLEO

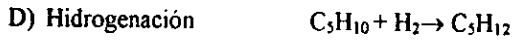
Debido a la contaminación que sufre el medio ambiente los combustibles utilizados para calentamiento o generación de energía deben contener menos de 100 ppm. de azufre.

La hidrodesulfuración convierte catalíticamente el contenido de azufre a H_2S , el cual puede ser fácilmente recobrado y convertido en azufre elemental. Este proceso tiene especial importancia para la industria petrolera nacional, como se dijo anteriormente, debido al alto contenido de azufre del petróleo que refina.

Los compuestos de azufre en las corrientes del petróleo van desde mercaptanos, sulfuros y disulfuros bastante reactivos y fáciles de eliminar, hasta los tiofenos y dibenzotiofenos de menor reactividad. El objetivo de la HDS es precisamente eliminar el azufre de estos compuestos pero pueden tener lugar muchas reacciones características como:

A) Desulfuración





Las condiciones de temperatura para la HDS de algunos cortes petroleros, en donde se pueden llevar a cabo estas reacciones son:

Corte petrolero	Intervalo de temperatura aproximado (°C)
------------------------	---

Ligero:

- | | |
|-------------------|------------|
| • Gasolina ligera | menor a 80 |
| • Nafta | 80-160 |
| • Queroseno | 150-230 |
| • Gas Oil | 170-370 |

Pesado:

- | | |
|-------------------|-------------|
| • Aceite residual | mayor a 350 |
|-------------------|-------------|

Los catalizadores típicos en HDS contienen cobalto y molibdeno soportado en alúmina, aunque como ya se menciono, se siguen buscando nuevos y mejores sustitutos. Los catalizadores son usados como partículas o extruidos porosos de 1.5 y 3 mm., su tamaño dependerá de la carga petrolera que se este tratando, con el fin de evitar problemas de transferencia de masa en el reactor que puedan influir significativamente en la velocidad de reacción.

En la figura 1.1 se muestra un diagrama generalizado del proceso de HDS, el cual se puede dividir en tres partes: Una de reacción y dos de separación; las corrientes reaccionantes entran por la parte superior del reactor y se ponen en contacto con el catalizador para llevar acabo la reacción y posteriormente salir por el fondo, a presión elevada para facilitar la separación de la corriente liquida, que contendrá básicamente hidrocarburos, de la corriente gaseosa que será básicamente una mezcla (H_2S/H_2), la corriente liquida pasa a una torre de destilación donde se obtienen productos ligeros y pesados, mientras que la fase gaseosa pasa a una torre de lavado en la cual una corriente de NaOH separa el H_2S de la corriente gaseosa que será recirculada al reactor. Este esquema puede variar un poco de acuerdo a la etapa en que sea aplicado.

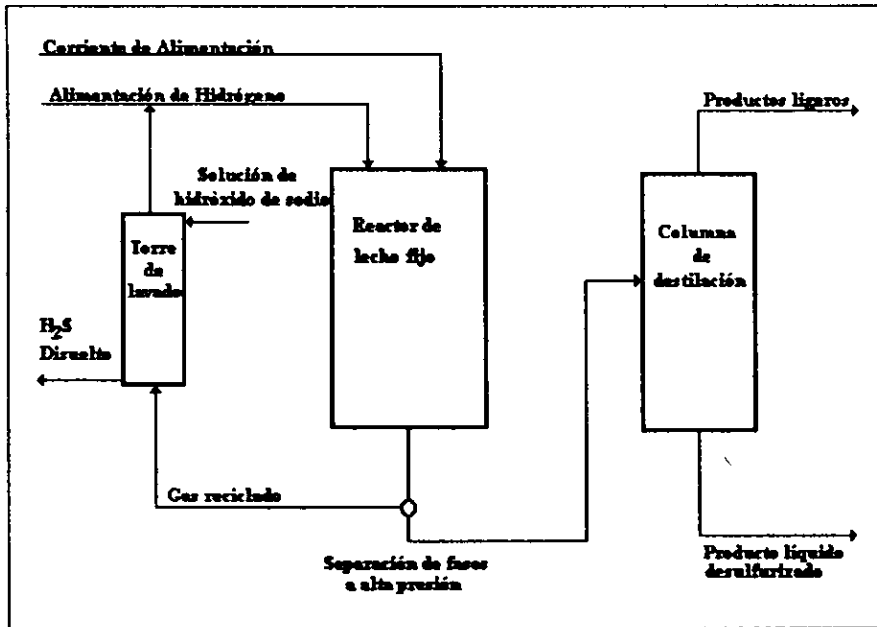


Figura 1.1. - Diagrama del proceso de HDS.

Hasta el momento hemos hablado de manera general de la industria del petróleo y su problemática, así como de las acciones que se han tomado para solucionarla, profundizando un poco en lo que es el proceso de HDS debido al interés que representa para la industria petrolera nacional. Además, hemos visto como se ha llegado a considerar que la solución al problema de refinación del petróleo se encuentra en la obtención de mejores catalizadores. Por eso a continuación hablamos de ellos para tener una visión general de lo que son, como están conformados y como se caracterizan, con el fin de comprender y valorar el trabajo desarrollado posteriormente.

1.3 CATALIZADORES

El catalizador es una sustancia capaz de acelerar o inhibir la velocidad de una reacción sin modificar su estructura propia después de realizarse la reacción, manteniéndose inalterado durante el intercambio de moléculas entre los elementos reaccionantes. Las características principales que posee un catalizador son:

A) Al final de la reacción conserva sus propiedades químicas iniciales, aún cuando participa cíclicamente en la reacción, por lo tanto se regenera continuamente, sin embargo sus propiedades físicas pueden ser modificadas debido a las condiciones de reacción.

B) Es específico y altamente selectivo para una reacción en particular.

C) No puede modificar los cambios de entalpía y energía libre o la constante de equilibrio de la reacción y por lo tanto, las composiciones al equilibrio y la máxima conversión posible no pueden ser alteradas. En consecuencia debe aumentar la velocidad de reacción inversa como lo hace la velocidad de reacción directa.

Los catalizadores están formados básicamente por tres componentes: La fase activa, el promotor y el soporte.

La fase activa es la directamente responsable de la actividad catalítica, puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Esta puede tener un costo muy elevado como en el caso de metales de platino, paladio y rodio o puede ser

muy sensible a temperaturas elevadas como los sulfuros de molibdeno y cobalto, por lo cual se requiere de un soporte para dispersarlas y estabilizarlas proporcionándoles buenas propiedades térmicas y mecánicas.

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte es poroso y por lo tanto presenta una área específica muy elevada, el soporte debe tener resistencia mecánica si se tienen flujos muy elevados o resistencia térmica si la reacción se realiza a elevadas temperaturas.

El promotor es aquella sustancia que se incorpora a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones y que permite mejorar las características del catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad.

El mejoramiento de los catalizadores se basa, en gran parte, en el estudio e investigación enfocada al mejoramiento de estos componentes.

1.4 GÉNESIS DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores se obtienen básicamente incorporando al soporte la fase activa, generalmente elementos del grupo VI B como molibdeno y tungsteno, y el promotor que regularmente es un elemento del grupo VIII B como cobalto y níquel. La preparación de estos se realiza poniendo en contacto el soporte con sales solubles de Mo o W y Co o Ni por medio de impregnación simultánea o sucesiva posteriormente se hace un secado y después un calcinado para obtener al catalizador en su forma oxidada.

En estudios anteriores⁽¹¹⁾ se encontró que la cantidad óptima de estas especies en el caso del catalizador de molibdeno promovido por cobalto es de 2.8 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado de soporte, mientras que la cantidad de cobalto debe estar en una relación $Co/Co + Mo$ igual a 0.3.

Por último es necesario obtener las especies del catalizador en su forma sulfurada, ya que estas representan la fase activa del catalizador, para ello el catalizador es sometido a un proceso de sulfuración, generalmente con una mezcla H_2S/H_2 , en el cual se da el intercambio de oxígeno por azufre, el grado en que se da este intercambio depende básicamente de la temperatura y el tiempo de exposición. En operaciones industriales la sulfuración del catalizador se hace generalmente con los mismos compuestos de azufre del corte petrolero.

1.5 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES POR LAS TÉCNICAS DE SULFURACIÓN Y REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.

La caracterización de sólidos por métodos térmicos, como describe Lemaitre⁽¹²⁾, se lleva acabo por técnicas de investigación analíticas las cuales se basan en la relación de los cambios que experimentan algunas propiedades de la muestra sólida con la temperatura. De esta forma varias técnicas termoanalíticas son posibles, entre ellas se encuentran: El TPS (sulfuración a temperatura programada) y el TPR-S (reducción de especies sulfuradas a temperatura programada).

El TPS consiste en exponer la muestra sólida, en este caso el catalizador, a una corriente sulfurante que por lo general es una mezcla H_2S/H_2 y elevar la temperatura de manera gradual y constante mientras que se registran los cambios de composición que experimenta la corriente gaseosa en función de la temperatura como consecuencia de la reacción entre el H_2S y las especies del catalizador. A través de esta prueba podemos obtener información tal como el grado de sulfuración y la temperatura característica a la cual se lleva acabo, esto nos ayudará a explicar la naturaleza y reactividad de las especies presentes en el catalizador.

TPR-S, en esta prueba el catalizador previamente sulfurado es expuesto a una corriente de hidrógeno mezclado con algún gas inerte, generalmente argón, mientras la temperatura se eleva gradualmente. Los cambios en composición de la mezcla H_2/Ar se registran con un detector de conductividad térmica, con ello se calcula la cantidad de H_2 que se consume en función de la temperatura como consecuencia de la reducción

de las especies sulfuradas del catalizador. Esta técnica nos permite distinguir diferentes especies sulfuradas y el grado y condiciones en que estas son reducidas.

1.6 CATALIZADORES NiMo/Al₂O₃-TiO₂

Con relación a estudios anteriores sobre soportes mixtos alúmina-titania, hemos escogido en especial el trabajo realizado sobre el sistema NiMo/Al₂O₃-TiO₂⁽¹⁰⁾, ya que la preparación de la serie de catalizadores empleados en ese estudio es la misma que la serie a estudiar en este trabajo, al igual que las pruebas de actividad y caracterización empleadas; la única diferencia es el cambio de promotor, en su caso Ni y en el nuestro Co. Será interesante pues, ver y comparar durante el transcurso de nuestro estudio las diferencias o similitudes de ambos trabajos, para ello mencionamos los resultados más interesantes que se obtuvieron en ese estudio:

- Los catalizadores con mayor cantidad de titania en el soporte se sulfurán más y con mayor facilidad.
- Los catalizadores con mayor contenido de titania (90 y 95 %) en el soporte presentan una actividad intrínseca más elevada, esta observación no toma en cuenta a los catalizadores depositados sobre alúmina o titania pura.
- Los catalizadores con mayor contenido de alúmina en el soporte son más selectivos hacia compuestos saturados (*n*-butano), mientras los que contienen una mayor cantidad de titania son selectivos hacia compuestos insaturados como 1-buteno, *cis*

y *trans* 2-buteno.

- Los catalizadores con mayor proporción de alúmina en el soporte se desactivan más fácilmente que los que contienen titania en mayor proporción durante la prueba de actividad catalítica.
- Durante el TPR-S, la reducción de las especies a baja temperatura (menores de 300 °C) que ocupan las vacantes de coordinación insaturadas, se correlacionan adecuadamente con la actividad catalítica. Lo que hace suponer que estas especies son las responsables de la actividad catalítica.

II TRABAJO EXPERIMENTAL

Los catalizadores empleados en nuestro estudio han sido previamente preparados con las siguientes características: Carga de 2.8 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado de soporte, promovidos por cobalto con una relación Co/Co + Mo igual a 0.3 y depositados en un soporte mixto alúmina-titania. La serie de siete catalizadores se encuentra en su forma oxidada y se diferencian únicamente por el contenido de titania en el soporte del catalizador.

El área específica de los soportes empleados, su correspondiente contenido de titania y la nomenclatura utilizada para los catalizadores preparados a partir de ellos se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. - Catalizadores mixtos alúmina-titania.

Contenido de Titania en el Soporte	Área Específica del soporte (m ² /g)	Catalizador
0%	224	CoMo/T 00
20%	258	CoMo/T 20
50%	273	CoMo/T 50
80%	289	CoMo/T 80
90%	148	CoMo/T 90
95%	150	CoMo/T 95
100%	29	CoMo/T 100

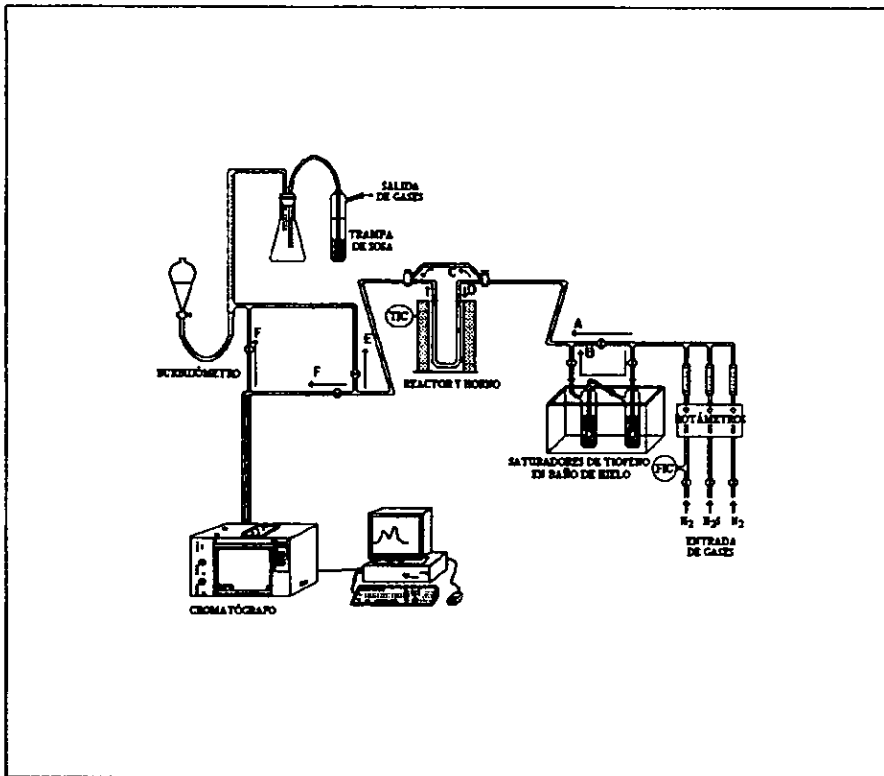
Estos catalizadores serán sometidos a pruebas de actividad y caracterización con el fin de conocer su actividad catalítica y obtener información característica propia del catalizador que nos ayude a explicar su comportamiento. La forma como se llevan a cabo tales pruebas se describe a continuación.

2.1 PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

Dado que estos catalizadores son empleados esencialmente en procesos de HDS se ha diseñado una prueba en la cual se mide la actividad catalítica de estos utilizando moléculas de reactividad media que representen adecuadamente tal proceso, en este caso la molécula elegida es tiofeno.

El equipo donde se realiza la prueba se muestra en la figura 2.1 y consta de las siguientes partes:

- **Rotámetros:** Se utilizan para medir el flujo de los gases, son regulados por medio de válvulas de aguja, los gases utilizados son: hidrógeno y una mezcla H_2S/H_2 al 15 %. El H_2 es medido con un controlador de flujo másico, marca Linde FM 4575.
- **Saturadores de tiofeno:** Son burbujeadores en serie inmersos en un baño de hielo en los cuales se coloca el tiofeno. Están adaptados para retirarse del equipo en el momento que se desee reponer el reactivo.



2.1. - Diagrama del equipo de hidrodesulfuración de tiofeno.

- Reactor: Es un tubo en U de vidrio, con un plato poroso donde se deposita la muestra del catalizador y un termopozo en el cual se coloca el termopar de un controlador de temperatura. Esta hecho especialmente para colocarlo o retirarlo del equipo de reacción en el momento que se necesite.
- Horno: Es una pieza cilíndrica de cerámica con resistencias eléctricas, esta conectado a un controlador de temperatura y fijo a un elevador mecánico que permite subirlo para cubrir el reactor o bajarlo cuando se desea retirar el reactor del

equipo de prueba.

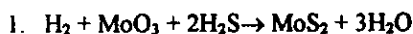
- **Controlador de temperatura:** Controla la temperatura del reactor a través del termopar y el horno conectados a él.
- **Válvula de muestreo:** Permite hacer un muestreo inyectando al cromatógrafo una pequeña cantidad de gas de reacción automáticamente en intervalos de 15, 30 o 60 minutos.
- **Cromatógrafo:** Es un equipo Hewlett Pakcard 5890 serie II con una columna capilar ultra I de 50 metros, que analiza los gases de reacción mediante un detector de ionización de flama.
- **P.C.:** La computadora esta conectada al cromatógrafo y tiene integrado un software que nos ayuda a adquirir los resultados obtenidos del análisis de las muestras inyectadas a él.
- **Burbujómetro:** Consta de una bureta y un embudo de separación con una solución jabonosa. Sirve para comprobar el flujo de los gases, permitiendo el contacto de la solución jabonosa con la corriente de gas, lo cual crea una burbuja que se desplaza a lo largo de la bureta. De esta manera se mide el tiempo en que la burbuja recorre cierto volumen en la bureta, para así calibrar los flujos.
- **Trampa de sosa:** Sirve para atrapar el H_2S de la corriente de gas antes de salir a la atmósfera.

Para complementar la descripción del equipo debemos mencionar que este cuenta con

válvulas que permiten aislar en el momento que sea necesario el reactor, los saturadores o el cromatógrafo.

Los catalizadores sometidos a la prueba de actividad son previamente sulfurados en el mismo equipo descrito anteriormente para obtener las especies activas (especies sulfuradas); para ello la muestra del catalizador, de 0.25 g. en todos los casos, es colocada en el reactor tipo U y expuesta a una corriente de H_2S/H_2 al 15 % con un flujo de 20 ml/min., el cual se regula con la válvula del rotámetro correspondiente y se comprueba en el burbujómetro, una vez estabilizado el flujo la temperatura del reactor se eleva gradualmente por medio del controlador de temperatura $50\text{ }^\circ\text{C}$ cada 10 minutos hasta llegar a $400\text{ }^\circ\text{C}$ permaneciendo en esta temperatura 4 hrs. para asegurar la sulfuración de todas las especies.

De acuerdo a las especies presentes sobre el soporte, podemos tener las siguientes reacciones de sulfuración:



Es importante mencionar que durante el proceso de sulfuración la corriente gaseosa entra y sale del equipo sin pasar por los saturadores de tiofeno y el cromatógrafo, siguiendo el camino A-D-E de la figura 2.1. Concluidas las 4 horas de sulfuración a $400\text{ }^\circ\text{C}$ se aísla el reactor y se sustituye la corriente de la mezcla H_2S/H_2 por nitrógeno, con el fin de evacuar los restos de la mezcla sulfurante, mientras que el reactor se enfría a $240\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual se inicia la prueba de actividad catalítica.

La reacción de HDS de tiofeno se estudia a diferentes temperaturas para obtener información del comportamiento catalítico en tales condiciones. Las temperaturas se eligieron de tal forma que la conversión no resultara mayor del 15 % para considerar que el reactor se comporta como un reactor diferencial, de esta manera las temperaturas elegidas para la prueba de actividad son: 240, 220, 200, 180 y 160 °C.

Alcanzados los 240 °C se cambia la corriente de nitrógeno por hidrógeno a un flujo de 20 ml/min.; durante los primeros 5 minutos la corriente gaseosa sigue el camino B-C-F de la figura 2.1, de esta manera el hidrógeno pasa por los saturadores de tiofeno inmersos en hielo saturándose de tiofeno a una temperatura aproximada de 3°C y también por el cromatógrafo, todo esto con la finalidad de que el sistema se empiece a estabilizar. Después de los 5 minutos se permite el paso de la mezcla H₂-tiofeno al reactor con lo que se inicia la reacción, 10 minutos después se programa la inyección automática al cromatógrafo de muestras de la corriente que sale del reactor en lapsos de 15 minutos para su análisis. En este momento el flujo de gases recorre el camino B-D-F de la figura 2.1.

La reacción continua a 240 °C hasta que se alcanza una conversión constante, esto debido a que hay un lapso de tiempo en el cual la conversión varía debido a la desactivación o activación que sufre el catalizador a causa de la disminución de sitios activos provocada por las condiciones de reacción. Una vez logrado esto se cambia la temperatura del reactor a la siguiente inferior y se espera nuevamente a que se establezca la conversión, este proceso continúa hasta llegar a la última temperatura (160

°C), después la temperatura se vuelve a elevar a 240 °C y se espera a que el sistema se estabilice nuevamente para comprobar la conversión y con ello la desactivación o activación del catalizador. Al término de esto se detiene el programa de inyección automática al cromatógrafo y se cambia el flujo de la mezcla H₂-tiofeno por nitrógeno que sigue el camino A-D-F de la figura 2.1, con el fin de limpiar la línea del equipo y de desorber posibles impurezas depositadas en el catalizador, el flujo de nitrógeno son 10 cm³/min. y se mantiene durante 10 minutos aproximadamente. Posterior a esto, se enfría el reactor hasta temperatura ambiente y se transfiere la muestra al equipo de caracterización TPR-S.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

La caracterización se efectuó utilizando las siguientes técnicas:

1. TPS (sulfuración a temperatura programada)
2. TPR-S (reducción de especies sulfuradas a temperatura programada)

Las pruebas anteriores se realizaron en el equipo que se muestra en la figura 2.2.

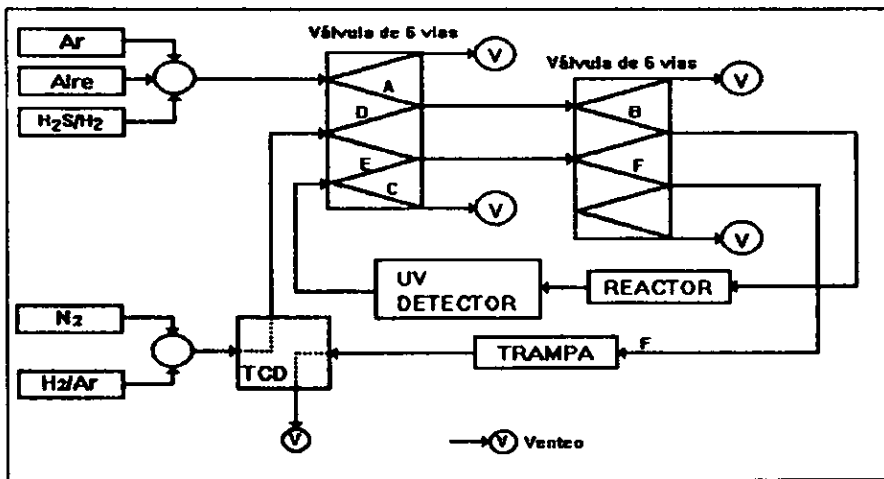


Figura 2.2. - Esquema del equipo de caracterización para las técnicas TPS y TPR-S.

Dicho equipo fue construido en el laboratorio de catálisis y consta de lo siguiente:

- Reactor: es un tubo en U de cuarzo, el cual puede ser colocado o retirado del equipo en cualquier momento.
- Espectrofotómetro: Es un equipo marca UNICAM UV-Vis que sirve para detectar

la señal correspondiente al consumo o producción de H_2S a una longitud de onda constante de 200 nm.

- **Detector de conductividad térmica (TCD):** Es un equipo marca Gow-Mac modelo 20-270 el cual detecta la señal correspondiente al consumo de H_2 durante la prueba TPR-S basándose en la medición de la conductividad térmica del gas.
- **P.C.:** La computadora tiene integrado un software de adquisición de datos capaz de registrar datos sobre los cambios en las señales tanto del espectrofotómetro como del TCD, dichos datos nos servirán para la construcción de gráficos característicos de cada catalizador llamados termogramas.
- **Controlador de flujo:** Marca MKS modelo 247C, regula el flujo de los gases utilizados durante la prueba basándose en la medición de la conductividad térmica del gas
- **Horno:** es un tubo cilíndrico de cerámica, esta conectado a un controlador de temperatura con el cual se regula la temperatura del reactor y se programa la secuencia de calentamiento.
- **Trampa de Agua:** Se encarga de retener el agua y el H_2S producto de la reducción de los catalizadores durante el TPR-S.
- **Válvulas:** Existen de 3 y 6 vías, sirven para seleccionar el camino que deberán recorrer los gases durante la prueba.

2.2.1 DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS TPS Y TPR-S

Catalizadores que no se someten a la prueba de actividad catalítica

Antes de iniciar, debemos mencionar que la prueba de caracterización TPR-S se aplica a los catalizadores antes y después de reacción, con el fin de encontrar posibles diferencias en cuanto a la formación o distribución de especies, provocada por las condiciones de reacción.

Las pruebas se realizan en forma consecutiva, iniciando por el TPS, para ello se siguen los siguientes pasos:

A) Se colocan 0.25 g. del catalizador en el reactor, y se le hace un pretratamiento a temperatura ambiente con una corriente de argón que fluye a $10 \text{ cm}^3/\text{min}$. durante media hora para eliminar posibles impurezas. La corriente que sale del reactor pasa por el espectrofotómetro que trabaja a una longitud de onda adecuada (200 nm.), después de la media hora se ajusta el espectrofotómetro a absorbancia cero; el camino recorrido por el argón es A-B-C de la figura 2.2.

B) Para iniciar el TPS se cambia la corriente de argón por la de una mezcla $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 5 % que fluye por el reactor a $10 \text{ cm}^3/\text{min}$. y temperatura ambiente durante 10 minutos, lapso durante el cual se estabiliza la absorbancia a un valor constante; a partir del cambio de argón por la mezcla $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ la señal del espectrofotómetro se registra a través del software de adquisición de datos. Una vez alcanzado un valor de absorbancia constante, mismo que se toma como línea base, se inicia el programa de calentamiento incrementando la temperatura a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ con velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y manteniéndola a

400 °C por 30 min.

Al finalizar el programa de calentamiento se cambia el flujo de la mezcla H_2S/H_2 por argón para alcanzar nuevamente la temperatura ambiente, simultáneamente a esto se detiene el programa de adquisición de datos, mismos que serán guardados en un archivo correspondiente al TPS del catalizador en estudio, para obtener a partir de estos el termograma correspondiente y cuantificar el consumo o producción de H_2S a lo largo del perfil de temperatura.

C) Alcanzada la temperatura ambiente se inicia el TPR-S, para ello la corriente de argón se cambia por la de una mezcla H_2/Ar (70/30) con un flujo de $25 \text{ cm}^3/\text{min.}$, en este momento la corriente de salida del espectrofotómetro se hace circular por una trampa para eliminar agua y H_2S , que son productos de la reacción TPR-S, pasando después a un detector de conductividad térmica (TCD) donde se obtendrá una señal proporcional a la cantidad de H_2 que circula por él, de esta forma el camino que ahora sigue la corriente gaseosa es D-B-E-F de la figura 2.2. Después de hacer el cambio de argón por la mezcla H_2/Ar se espera alrededor de 1 h. para que las señales tanto del espectrofotómetro como del TCD adquieran un valor constante para poder tomarlo como línea base, conseguido esto se procede a iniciar el programa de calentamiento que va de temperatura ambiente a 1000 °C con una velocidad de $10 \text{ °C}/\text{min.}$, permaneciendo a 1000 °C durante 10 min., simultáneamente al inicio del programa se empieza la adquisición de datos a través del software, por un lado los correspondientes al espectrofotómetro y por otro los del TCD, el primero nos proporciona datos acerca

de la producción de H_2S y el segundo sobre el consumo de H_2 . Al final del programa de temperatura se detiene la adquisición de datos y se cambia el flujo de H_2/Ar por argón para llevar el reactor a temperatura ambiente. Los datos adquiridos en el software son registrados como archivo TPR-S señal "UV" y "TCD" correspondientes a la producción de H_2S y consumo de H_2 respectivamente, estos datos servirán como en el caso del TPS para la elaboración de los termogramas que nos proporcionarán información acerca de la variación de la producción de H_2S y consumo de H_2 dentro del perfil de temperaturas. Una vez alcanzada la temperatura ambiente en el reactor la prueba concluye.

Catalizadores sometidos a prueba de actividad catalítica

En la sección 2.1 se describió la activación del catalizador, la cual consiste en la sulfuración de éste, el proceso que se lleva a cabo constituye el TPS descrito anteriormente, la diferencia es que los catalizadores se someten posteriormente a la reacción de HDS, también puede considerarse que la mezcla sulfurante es diferente, 15 % en este caso, aunque esta diferencia no afecta, pues trabajos anteriores⁽¹¹⁾ han demostrado que el grado de sulfuración con la mezcla del 5 o 15 % es prácticamente el mismo. Después de la prueba de actividad catalítica los catalizadores se transportan al equipo de caracterización TPR-S, en donde se coloca la muestra y se le hace pasar una corriente de Argón durante 30 minutos a temperatura ambiente, después de esto se sigue el mismo procedimiento descrito en el inciso C de esta sección.

III ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos del estudio de los catalizadores $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a partir de las pruebas experimentales descritas en el capítulo II, entre las que se encuentran las técnicas de caracterización por TPS (sulfuración a temperatura programada), TPR-S (reducción de especies sulfuradas a temperatura programada) antes y después de reacción, y las pruebas de actividad catalítica.

3.1 SULFURACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPS)

Iniciaremos con la prueba de caracterización TPS aplicada a los catalizadores de la serie $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y cuyos resultados pueden analizarse a partir del termograma de la figura 3.1. En él se puede observar el comportamiento de cada catalizador durante la corrida TPS.

Dentro del termograma cada catalizador presenta diferentes picos, de los cuales el pico que se encuentra por encima de la línea punteada, denominada línea base, corresponde a la producción de H_2S , mientras que los picos que se encuentran por debajo de ésta representan de manera general el consumo de H_2S . Por otra parte a cada pico se le asignó un número del 1 al 4 para facilitar su identificación.

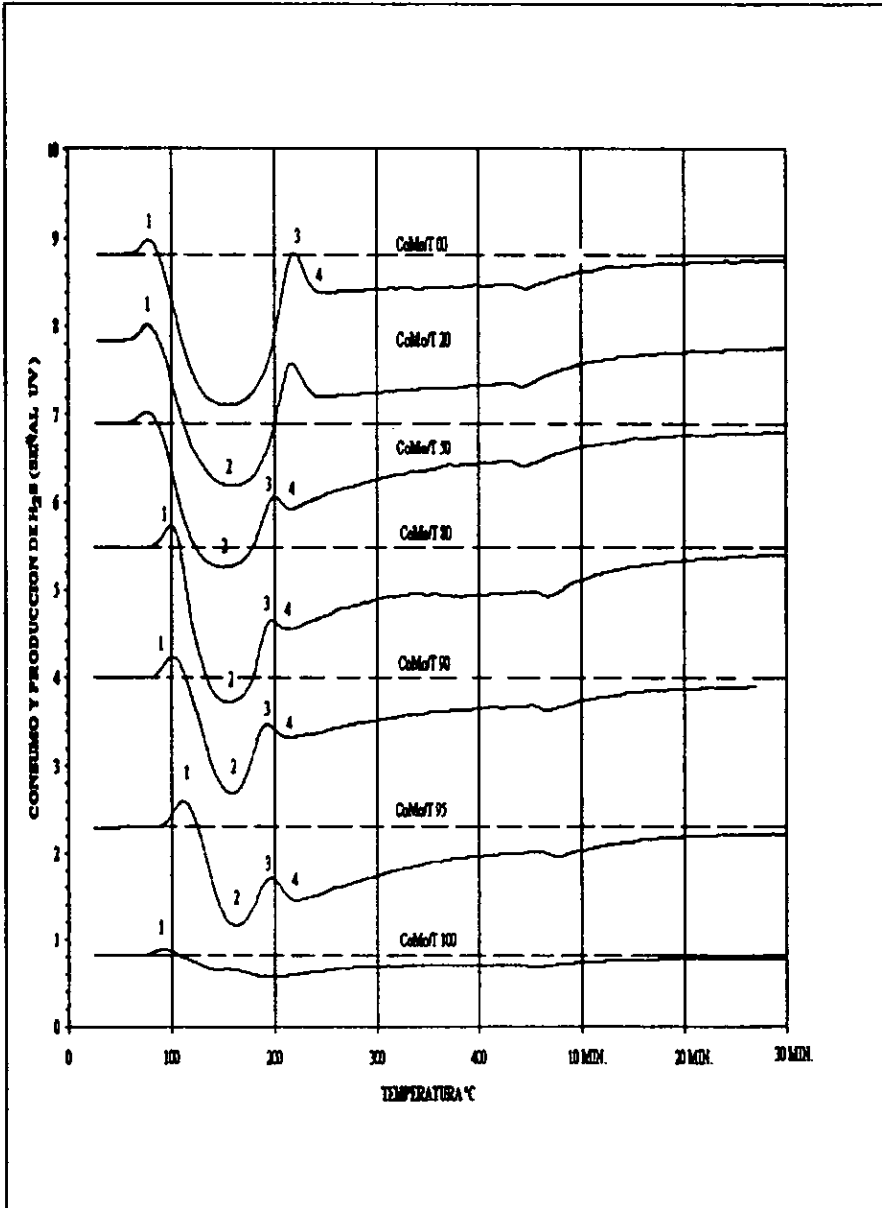
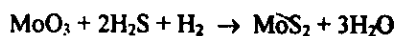


Figura 3.1. - Termograma comparativo de la sulfuración a temperatura programada de la serie CoMo/Al₂O₃-TiO₂.

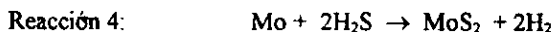
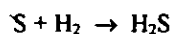
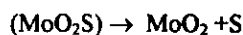
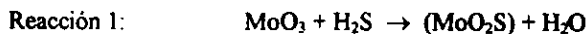
Como se puede ver en la figura 3.1 todos los catalizadores, a excepción del catalizador que contiene titania pura en el soporte, presentan cuatro picos cuya localización dentro del perfil de temperatura varía de uno a otro.

Antes de iniciar plenamente el análisis haremos referencia del proceso de sulfuración del MoO_3 estudiado por Arnoldy⁽¹³⁾ el cual propone que las reacciones durante el proceso de sulfuración son las indicadas a continuación y las cuales se resumen en el esquema de la figura 3.2.

Reacción general:



Esquema de reacción:



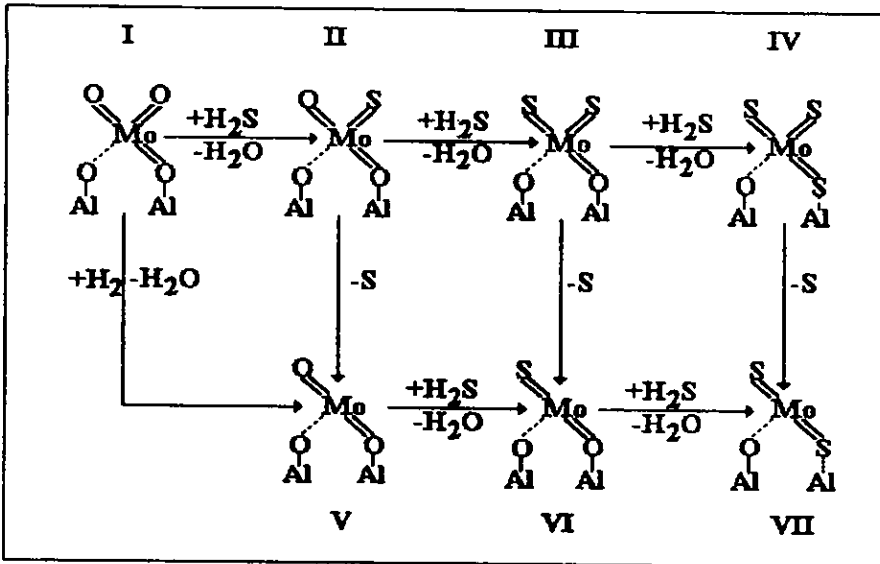


Figura 3.2. - Esquema de reacción durante la sulfuración de catalizadores $\text{MO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Estas referencias nos ayudarán a clarificar posteriormente nuestro análisis. A continuación se analizan las regiones de los picos presentes en el termograma de la figura 3.1.

La región del pico 1 representa en todos los catalizadores la producción de H_2S debida a la desorción del mismo, depositado físicamente sobre el catalizador durante la estabilización de la señal UV para la obtención de la línea base. En la tabla 3.1 podemos ver la temperatura a la que se encuentra el máximo de este pico, igualmente la cantidad de H_2S producido (PH_2S) y la producción de H_2S por mmol de Mo en cada catalizador ($\text{PH}_2\text{S}/\text{Mo}$).

Tabla 3.1. - producción de H₂S durante el TPS de la serie de catalizadores CoMo/Al₂O₃-TiO₂

Catalizador	Temperatura del máximo del pico 1 (°C)	PH ₂ S (µmoles)	PH ₂ S/Mo
CoMo/T 00	78	1.725	7.84
CoMo/T 20	78	1.806	7.30
CoMo/T 50	78	1.531	5.90
CoMo/T 80	100	2.536	9.337
CoMo/T 90	100	2.941	19.18
CoMo/T 95	120	4.416	28.45
CoMo/T 100	90	1.14	34.65

Arnoldy⁽¹³⁾ propone, para el caso del catalizador MoO₃/Al₂O₃ que la adsorción de H₂S a temperatura ambiente se ve favorecida por la interacción entre el soporte y el molibdeno en su fase oxidada; explica, los enlaces Mo-O totalmente covalentes son polarizados en presencia de los iones Al del soporte provocando una deficiencia electrónica en el Mo la cual se contrarresta al adsorber el H₂S. Los resultados de la tabla 3.1 muestran que la PH₂S/Mo aumenta con el contenido de titania; esta observación y la propuesta de Arnoldy nos hace pensar que el reemplazo de los iones Al por iones Ti, al incrementar el contenido de titania en el soporte, provoca mayor deficiencia electrónica en el Mo favoreciéndose más y con mayor fuerza la adsorción de

H₂S por mmol de Mo. Sin embargo, estudios anteriores^(5,7,8,14-16) demuestran que la adición de titania reduce la interacción entre la fase activa y el soporte, lo cual contradice lo anterior; por ello creemos que en este caso la adsorción se favorece debido a una interacción directa entre el H₂S y el propio ion Ti, si esto es así es lógico que la PH₂S/Mo aumente con el contenido de titania, esto también explicaría porque el máximo de temperatura es mayor al aumentar el contenido de titania en el soporte. Para consolidar la idea mostramos el esquema de la figura 3.3.

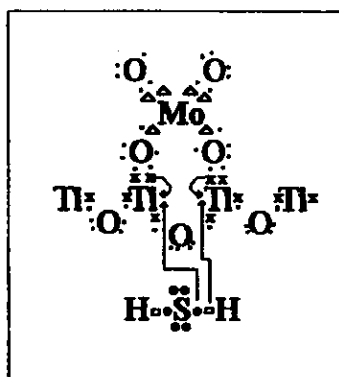


Figura 3.3. - Esquema representativo de la adsorción de H₂S.

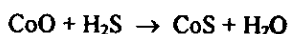
El esquema propone un enlace coordinado y un covalente entre el Ti y el oxígeno unido al Mo, de tal forma que el Ti completa su octeto, donde el enlace coordinado de dos átomos de Ti se pueden desligar del oxígeno correspondiente para conjuntarse con una molécula de H₂S, provocando una adsorción disociativa.

La región del pico 2 corresponde según Arnoldy⁽¹³⁾ al consumo de H₂S empleado en la formación de oxisulfuros a través del intercambio O-S en el MoO₃ para formar especies

de MoO_2S o MoOS_2 siguiendo el camino I-II o I-II-III del esquema de la figura 3.2, las reacciones pueden ser:



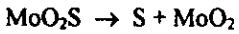
El consumo de H_2S en la región del pico 2 también puede corresponder a la sulfuración de CoO , para formar CoS y Co_8S_9 , bajo las siguientes reacciones:



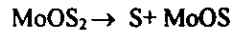
El mínimo del pico 2 se encuentra a 170 °C en todos los casos a excepción del catalizador que contiene sólo titania como soporte, por lo que no se ve de manera clara algún efecto modificador debido al contenido de titania en el soporte.

EL pico 3 presenta un aumento en la señal UV el cual es más marcado en los catalizadores con alto contenido de alúmina; su formación se debe a la producción de H_2S generada por la reducción de Mo^{VI} a Mo^{IV} siguiendo la ruta II-V o III-VI del esquema de la figura 3.2 donde el azufre liberado reacciona con el H_2 para formar H_2S .

El proceso de generación de H_2S se realiza por:

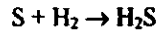
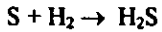


(ruta II-V)



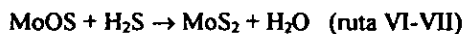
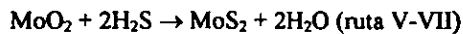
ó

(ruta III-VI)



La temperatura a la cual se localiza el máximo del pico 3 disminuye de 220 a 195 °C al aumentar el contenido de titania de 0 a 95 % en el soporte del catalizador, con lo cual se deduce que la titania favorece la reducción del oxisulfuro de Mo^{VI} .

La región del pico 4 se debe al consumo de H_2S para la formación de MoS_2 siguiendo la ruta V-VI-VII o VI-VII de la figura 3.2 mediante las reacciones:



La temperatura a la que se localiza el mínimo del pico 4 disminuye de 245 a 210 °C al aumentar el contenido de titania en el soporte de 0 a 95 %, lo cual indica que la titania favorece la sulfuración del Mo^{IV} .

Estos cuatro picos aparecen, como ya se dijo anteriormente, en todos los catalizadores a excepción del catalizador cuyo soporte es titania pura, en el cual sólo se aprecia claramente el pico 1 y posteriormente un consumo general de H_2S , en este caso no se puede apreciar las diferentes etapas de sulfuración.

La disminución de la temperatura a la que aparecen el máximo y el mínimo de los picos 3 y 4 respectivamente al aumentar el contenido de titania en el soporte del catalizador y el comportamiento que tiene en particular el catalizador con titania pura como soporte sugiere que la incorporación de ésta al soporte favorece la reducción y sulfuración de las especies soportadas.

La tabla 3.2 muestra el consumo de H_2S (CH_2S) y el consumo por mmol de Mo (CH_2S/Mo), la forma de calcularlo se puede ver en el apéndice I. En la tabla se observa que el CH_2S es proporcional al área del catalizador, esto es razonable ya que los catalizadores con mayor área contendrán mayor cantidad de Mo y por lo tanto consumirán mas H_2S , debido a que todos los catalizadores tienen la misma carga.

Tabla 3.2. - consumo y producción total de H₂S durante la prueba TPS de la serie CoMo/Al₂O₃-TiO₂

Catalizador	CH ₂ S (mmoles de H ₂ S)	CH ₂ S/Mo
CoMo/T 00	0.1836	0.835
CoMo/T 20	0.220	0.893
CoMo/T 50	0.239	0.923
CoMo/T 80	0.235	0.867
CoMo/T 90	0.161	1.053
CoMo/T 95	0.156	1.009
CoMo/T 100	0.40	1.228

También se aprecia que el CH₂S/Mo aumenta con el contenido de titanía a excepción de los catalizadores que contienen 80 y 95 % de titanía en el soporte, a través de estos resultados se aprecia mejor el efecto que tiene el soporte sobre la sulfuración del molibdeno, encontrando en general, que los catalizadores con mayor contenido de titanía se sulfuran en mayor grado.

La tabla 3.3 muestra el consumo experimental de H₂S (CH₂S)_E durante el TPS y el consumo teórico(CH₂S)_T, este último se obtiene bajo la suposición de que todas las especies presentes se sulfuran, su cálculo se puede ver en el apéndice II; la tabla también muestra la relación (CH₂S)_E/(CH₂S)_T conocida como el grado de sulfuración total

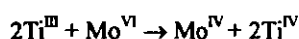
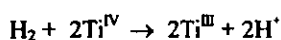
(GST), el cual aumenta con el contenido de titanía a excepción de los catalizadores con 80 y 95 % de titanía en el soporte, este resultado concuerda con el $\text{CH}_2\text{S}/\text{Mo}$ con lo que se reafirma que la sulfuración se ve favorecida al aumentar el contenido de titanía en el soporte.

Tabla 3.3. - Grado de sulfuración de la serie de catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ durante el TPS.

Catalizador	$(\text{CH}_2\text{S})_E$ (μmoles)	$(\text{CH}_2\text{S})_T$ (μmoles)	GST
CoMo/T 00	183.6	534	0.343
CoMo/T 20	220.99	601	0.367
CoMo/T 50	239.2	630	0.379
CoMo/T 80	235.69	660	0.357
CoMo/T 90	161.51	373	0.433
CoMo/T 95	156.69	377	0.415
CoMo/T 100	40.43	80	0.505

Los resultados obtenidos hasta ahora concuerdan con los estudios realizados sobre el tema^(1,2,10,11), en los cuales se concluye que los catalizadores soportados en titanía se sulfuran con mayor facilidad que los soportados en alúmina, este efecto se explica por

los cambios de oxidación que sufre la titania en presencia de una atmósfera reductora, los cuales catalizan la formación de Mo^{IV} .⁽¹⁴⁾



La tabla 3.4 muestra el $\text{CH}_2\text{S}/\text{Mo}$ para las regiones del pico 2 y 4, así como su relación. Se observa que el CH_2/Mo para el pico 2 disminuye al aumentar el contenido de titania en el soporte, debido a que los catalizadores con mayor contenido de alúmina siguen preferentemente la ruta I-II-II del esquema de la figura 3.2, consumiendo más $\text{H}_2\text{S}/\text{Mo}$, mientras que los catalizadores con mayor contenido de titania siguen la ruta I-II, consumiendo menos $\text{H}_2\text{S}/\text{Mo}$. Por otro lado la región correspondiente al pico 4 muestra que el $\text{CH}_2\text{S}/\text{Mo}$ aumenta con el contenido de titania, debido a que los catalizadores con alto contenido de alúmina sigue la ruta VI-VII del esquema de la figura 3.2, consumiendo así menos H_2S mientras que los catalizadores con mayor contenido de titania siguen la ruta V-VI-VII consumiendo más H_2S , este comportamiento se puede apreciar fácilmente al ver como aumenta la relación del CH_2S del pico 4 entre el CH_2S del pico 2 con el contenido de titania.

En conclusión los catalizadores soportados en alúmina siguen una ruta de sulfuración diferente a los soportados en titania, siendo más fácil la reducción y sulfuración de los catalizadores con mayor contenido de titania en el soporte, como lo demuestran los

resultados del GST, el $\text{CH}_2\text{S}/\text{Mo}$ y la aparición de los máximos y mínimos de los picos 3 y 4 respectivamente a temperaturas menores.

Tabla 3.4. - Consumo de H_2S por regiones.

Catalizador	Región del pico 2		Región del pico 4		$\text{CH}_2\text{S } 4/\text{CH}_2\text{S } 2$
	$\text{CH}_2\text{S}(\text{mmol})$	$\text{CH}_2\text{S}/\text{Mo}$	$\text{CH}_2\text{S}(\text{mmol})$	$\text{CH}_2\text{S}/\text{Mo}$	
CoMo/T 00	0.09951	0.4527	0.0823	0.3744	0.8270
CoMo/T 20	0.09811	0.3967	0.1178	0.4763	1.20
CoMo/T 50	0.0865	0.3338	0.14	0.540	1.627
CoMo/T 80	0.0704	0.2592	0.1499	0.5519	2.12
CoMo/T 90	0.0410	0.2674	0.1088	0.7097	2.65
CoMo/T 95	0.0336	0.216	0.1171	0.7545	3.48

Si se comparan estos resultados con los obtenidos para los catalizadores de la serie $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2^{(10)}$ se puede ver que prácticamente tienen el mismo comportamiento, por lo que el cambio de Co por Ni, al menos en lo que al proceso de sulfuración se refiere no tiene influencia significativa.

3.2 REDUCCIÓN DE CATALIZADORES SULFURADOS A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-S) SIN SER SOMETIDOS A PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.

En esta sección se analizan los resultados obtenidos de la prueba TPR-S aplicada a los catalizadores que no fueron sometidos a la prueba de actividad catalítica y cuyas condiciones de sulfuración se describieron en el capítulo II.

El análisis se realiza a través de las figuras 3.4 y 3.5, las cuales muestran los termogramas TPR-S correspondientes a las señales UV (PH_2S) y TCD (consumo de H_2 (CH_2)) respectivamente. Para facilitar el estudio, los termogramas se dividen en las siguientes regiones de temperatura:

Región I de temperatura ambiente a 350 °C

Región II de 350 a 620 °C

Región III de 620 a 1000 °C

Cada región presenta diferentes picos, cuya formación se debe a la reducción de una especie en particular, dichos picos se señalan con un número para facilitar su identificación.

La región I de las figuras 3.4 y 3.5 muestra el pico 1, que corresponde a la PH_2S y CH_2 respectivamente. Según Scheffer⁽¹⁷⁾ la formación de éste se debe a la reducción de especies de azufre que ocupan sitios de coordinación que se encuentran principalmente

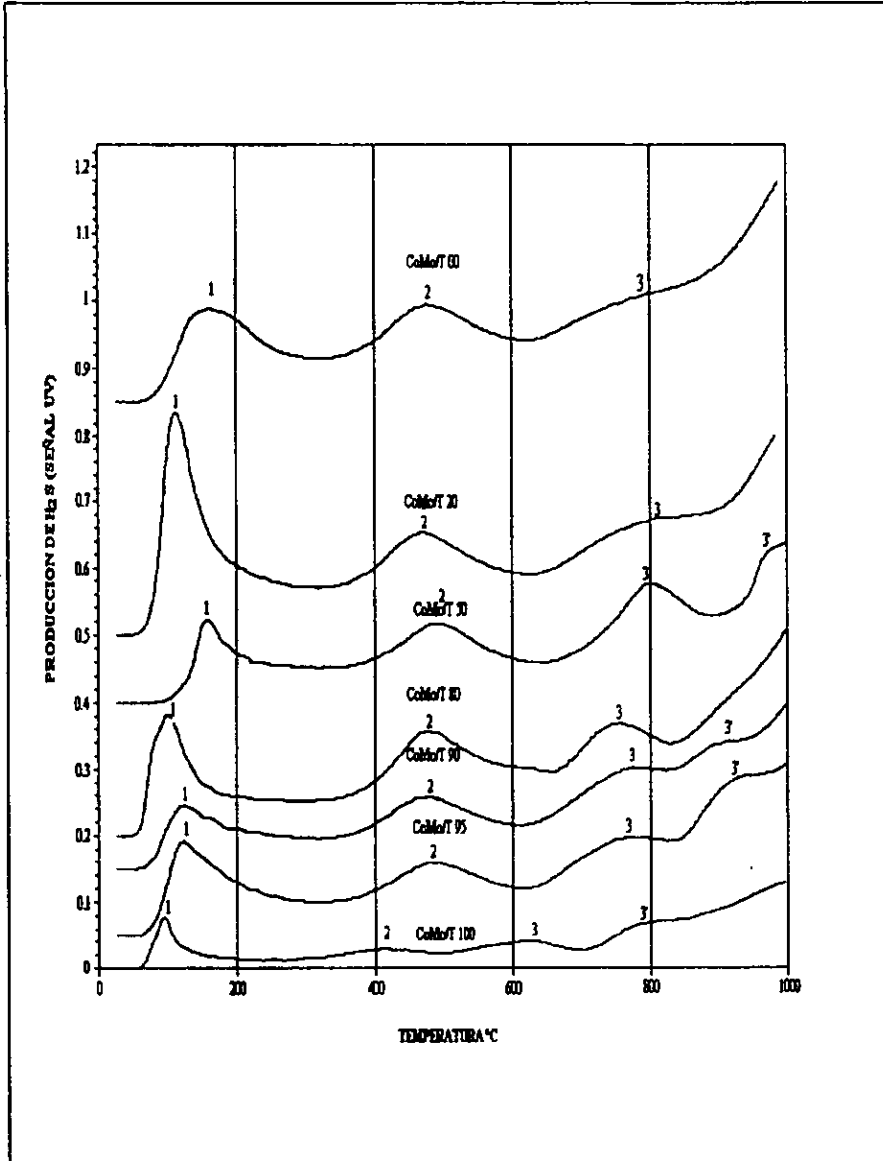


Figura 3.4. - TPR-S de la serie CoMo/Al₂O₃-TiO₂ que no fue sometida a prueba de actividad catalítica, señal UV.

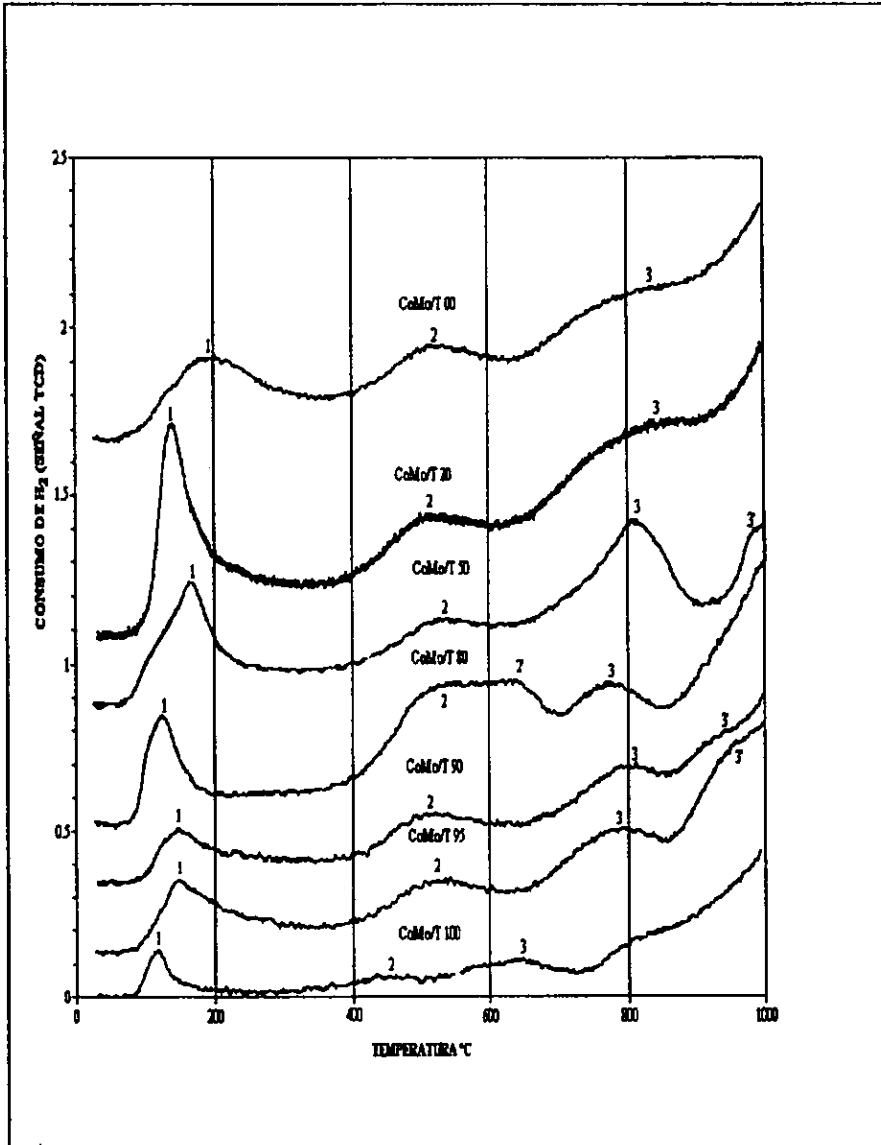
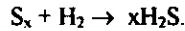


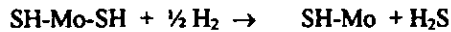
Figura 3.5. - TPR-S de la serie CoMo/Al₂O₃-TiO₂ que no fue sometida a la prueba de actividad catalítica, señal TCD.

en los bordes de los cristales de la fase CoMo y que denominaremos como S_x , la reacción que se lleva a cabo es:

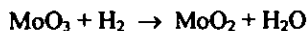


En estudios anteriores^(15,18,19) se ha encontrado que la cantidad de sitios ocupados por la especie S_x esta relacionada con la actividad catalítica, de esta manera al observar las figuras 3.4 y 3.5 tenemos que los catalizadores que contienen 0, 20, 50 y 80 % de titania en el soporte presentan un área más grande para el pico 1, por lo que la cantidad de especies S_x que se reducen es mayor y se esperaría por lo tanto que fueran los catalizadores más activos.

La región II presenta el pico 2 que corresponde a la reducción de las especies SH-Mo-SH⁽¹¹⁾, mediante la reacción:



Dicho pico esta claramente definido en todos los catalizadores de la serie, a excepción del catalizador soportado en titania pura, en el cual el pico 2 es poco perceptible, por otro lado el catalizador con 80 % de titania presenta además una pequeña región de 580-660 °C en el termograma de la figura 3.5 representada por el pico 2' donde se consume H_2 pero no se observa la producción respectiva de H_2S esto se debe a la reducción de MoO_3 que no fue sulfurado:



Por último en la región III se aprecian varios picos, de los cuales, el pico 3 corresponde posiblemente a la reducción de especies $\text{Co}_4\text{S}_9^{(17)}$, este pico aparece en todos los catalizadores y se aprecia que la temperatura a la que aparece, disminuye al aumentar el porcentaje de titania en el soporte del catalizador por lo que se propone que la titania facilita la reducción de estas especies. Después tenemos la aparición del pico 3' que sólo se presenta en los catalizadores con 100, 95, 90 y 50% de titania, dicho pico parece estar relacionado con una rápida reducción de las especies MoS_2 que consideramos es promovida por la reducción de una especie de cobalto, llamada cobalto "Spinell"⁽¹⁷⁾, la cual se encuentra en el interior del soporte en forma de óxido pero que al llegar a temperaturas elevadas se difunden a la superficie lo cual puede provocar el rompimiento de los enlaces S-Mo-S facilitando su rápida reducción. El CH_2 y PH_2S respectivo posterior al pico 3' pertenece a la reducción de MoS_2 , pero sin el efecto promotor de la reducción del cobalto "Spinell".

En los catalizadores con 0, 20 y 80% de titania se presenta el CH_2 y PH_2S correspondiente a la reducción de MoS_2 de manera normal sin el efecto de la presencia de Cobalto "Spinell".

La tabla 3.5 muestra el CH_2 y PH_2S totales, así como su relación, donde se ve que el CH_2 en general es 2 o 3 veces mayor al correspondiente estequiométricamente a la PH_2S , en este caso parece ser que el H_2 se adsorbe en el catalizador. También se observa que el CH_2 y la PH_2S es mayor para los catalizadores de mayor área específica.

Tabla 3.5. - PH₂S y CH₂ totales durante el TPR-S de la serie CoMo/Al₂O₃-TiO₂ sin someterse a la prueba de actividad catalítica.

Catalizador	PH ₂ S (μmoles)	CH ₂ (μmoles)	Relación CH ₂ /PH ₂ S
CoMo/T 00	203.61	556.67	3.032
CoMo/T 20	220.99	733.7	3.321
CoMo/T 50	185.4	600.15	3.23
CoMo/T 80	235.69	581.3	2.466
CoMo/T 90	161.51	379.5	2.349
CoMo/T 95	156.69	429	2.737
CoMo/T 100	40.43	191.9	4.74

Como caso particular analizaremos con más detalle la región I, ya que en ella se encuentran las especies que han sido relacionadas con la actividad catalítica. De acuerdo al tamaño de los picos parece ser que los catalizadores con 0, 20 y 80% de titania serán aparentemente los más activos. Sin embargo, otra forma de analizar este mismo concepto y que toma en cuenta de manera más clara el efecto del soporte es calculando PH₂S/Mo en el catalizador. La tabla 3.6 muestra este cálculo así como el CH₂/Mo y la relación entre ambos para la región I; de acuerdo a esto el CH₂ sigue siendo superior al necesario estequiométricamente para la PH₂S.

Por otro lado si la actividad catalítica tiene una relación directa con la $\text{PH}_2\text{S}/\text{Mo}$ en la región I obtendríamos que la actividad de los catalizadores de acuerdo al contenido de titanio en el soporte tiene el siguiente: 100, 20, 95, 0, 90, 80 y 50 %.

Tabla 3.6. - PH_2S y CH_2 para la región I del TPR-S de la serie $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Catalizador	PH_2S (mmoles)	$\text{PH}_2\text{S}/\text{Mo}$	CH_2 (mmoles)	CH_2/Mo	Relación $\text{CH}_2/\text{PH}_2\text{S}$
CoMo/T 00	0.04068	0.1850	0.0824	0.3748	2.025
CoMo/T 20	0.06168	0.2494	0.1284	0.5192	2.081
CoMo/T 50	0.0320	0.1235	0.1095	0.4226	3.42
CoMo/T 80	0.0388	0.1428	0.0669	0.2465	1.724
CoMo/T 90	0.0280	0.1826	0.0466	0.3045	1.664
CoMo/T 95	0.0359	0.2318	0.0601	0.3872	1.674
CoMo/T 100	0.0111	0.3398	0.0186	0.5653	1.6756

3.3 PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Esta sección presenta el análisis de resultados de las pruebas de actividad catalítica descritas en la sección 2.1 para la serie CoMo/Al₂O₃-TiO₂.

En el apéndice III se presenta la conversión para cada catalizador a las diferentes temperaturas de trabajo, al igual que la tabla correspondiente a la velocidad de reacción específica, expresada en g. mol de tiofeno/g. catalizador seg. A partir de esta última se obtiene la gráfica de la figura 3.6, en donde se muestra la variación de la velocidad específica con respecto al contenido de titanía en el soporte del catalizador a diferentes temperaturas; podemos ver que la velocidad disminuye al aumentar el contenido de titanía en el soporte a excepción de los catalizadores con 90 y 95 % de titanía en los cuales la velocidad específica vuelve a aumentar.

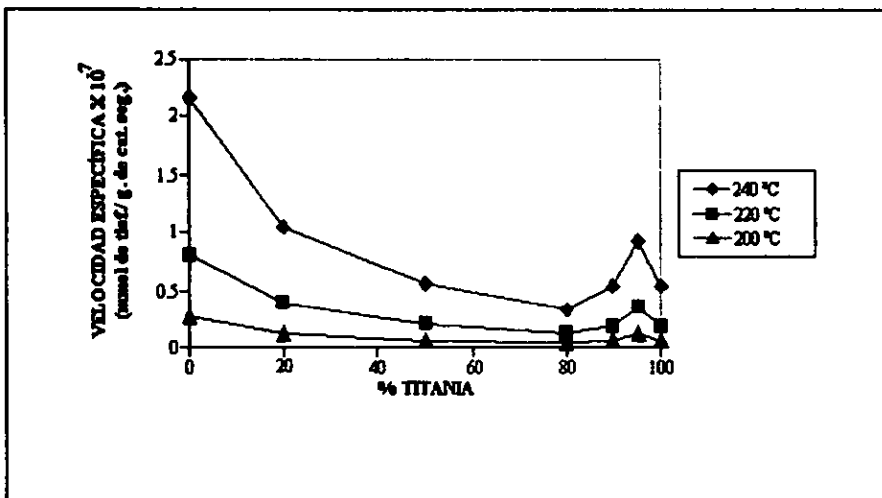


Figura 3.6. - velocidad de reacción específica en función del contenido de titanía a diferentes temperaturas.

Una forma más conveniente de expresar la velocidad de reacción y poder comprender mejor el efecto del soporte es a través de la velocidad de reacción intrínseca cuyas unidades son moléculas de tiofeno/átomo de Mo seg. Hay que recordar que los catalizadores no tienen la misma cantidad de Mo, ya que aunque la carga (Número de átomos de Mo/nm²) es la misma para todos, el área específica es diferente en cada uno de ellos, por eso se expresa la velocidad de reacción intrínseca. El cálculo de la velocidad intrínseca se puede consultar en el apéndice IV, al igual que los resultados a las diferentes temperaturas de trabajo; estos mismos resultados se pueden apreciar en la gráfica de la figura 3.7, en la cual se observa el comportamiento de la velocidad intrínseca en función del contenido de titania en el soporte a diferentes temperaturas. En ella se ve que los catalizadores sobre soportes puros son los más activos, siendo superior la titania, mientras que en los soportes mixtos la actividad disminuye al aumentar el contenido de titania a excepción de los catalizadores con 90 y 95 % de titania en el soporte.

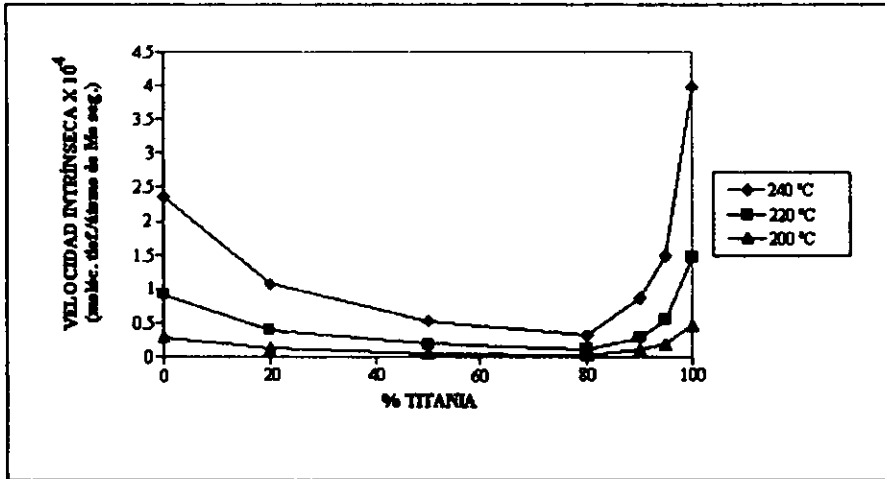


Figura 3.7. - Velocidad intrínseca en función del contenido de titanio a diferentes temperaturas.

Hasta ahora estos resultados dejan en claro que ninguno de los catalizadores depositados en soportes mixtos supera la actividad intrínseca de los catalizadores depositados en soportes puros de alúmina o titanio. Sin embargo se ve que el catalizador que contiene 95 % de titanio en el soporte presenta una mayor velocidad específica que el catalizador soportado en titanio puro debido a la mayor área específica del soporte mixto, esto muestra que se pueden obtener resultados favorables de la combinación de ambos soportes, aunque en este caso no se halla alcanzado algo ideal como obtener un catalizador sobre soporte mixto que superará a los catalizadores depositados en alúmina o titanio puro.

Otro punto importante es la selectividad de los catalizadores; los resultados de ésta se muestran en el apéndice V y una representación gráfica de éstos en la figura 3.8.

A partir de ella podemos ver que los catalizadores con alto contenido de alúmina son selectivos hacia butanos, mientras que los catalizadores con alto contenido de titania son selectivos hacia butenos, a excepción de los catalizadores con 90 y 95% de titania en el soporte los cuales presentan cierta selectividad hacia butanos, este comportamiento concuerda con el aumento en la actividad intrínseca que muestran estos catalizadores.

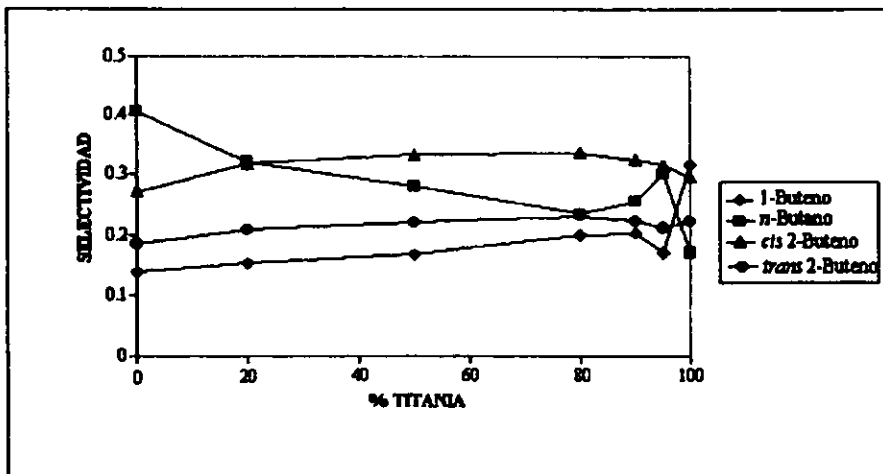


Figura 3.8. - Selectividad en función del contenido de titania a 240 °C

Al comparar estos resultados con los correspondientes al sistema $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2^{(10)}$ podemos ver que el comportamiento general es similar, aunque se pueden encontrar diferencias muy interesantes, por ejemplo en lo que respecta a la actividad podemos ver que el sistema NiMo es más activo a todas las temperaturas de trabajo, especialmente a bajas temperaturas (160 °C), donde se encontró que la velocidad intrínseca es hasta once veces mayor que la del sistema CoMo. En lo que respecta a la selectividad, los

sistemas CoMo y NiMo presentan un comportamiento análogo, aunque en el primero se puede ver un mayor porcentaje de *cis* 2-buteno dentro del grupo de compuestos insaturados, especialmente cuando el contenido de titania aumenta, también se observa que a bajo contenido de titania el porcentaje de *n*-butano en los productos de reacción es mayor en el sistema NiMo. De esta comparación se determina que la variación se debe básicamente al mejor poder hidrogenante del Ni en comparación al Co, encontrando que el efecto promotor del Ni es mayor que el del Co.

3.4 REDUCCIÓN DE CATALIZADORES SULFURADOS A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-S) DESPUÉS DE LA PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Los catalizadores que se someten a la prueba de actividad catalítica son sulfurados previamente en el mismo equipo donde se efectúa ésta; con una mezcla sulfurante H_2S/H_2 al 15 % durante 4 hr. a 400 °C, la mezcla utilizada en este caso es diferente de la utilizada en la prueba TPS aplicada a los catalizadores que no fueron sometidos a reacción, pero se ha demostrado en un estudio previo⁽¹¹⁾ que no existen diferencias apreciables en los TPR-S de los catalizadores sulfurados con la mezcla sulfurante al 5 o 15%.

La sección esta dedicada a analizar los resultados de la prueba TPR-S después de la prueba de actividad catalítica con el fin de identificar posibles diferencias entre éstos y los correspondientes a los catalizadores que no fueron sometidos a reacción.

Las figuras 3.9 y 3.10 muestran los termogramas de la señal TCD (CH_2) y señal UV (PH_2S) respectivamente. Los termogramas se dividen en las mismas regiones de temperatura utilizadas en los TPR-S anteriores, de igual manera los picos son nuevamente señalados con un número.

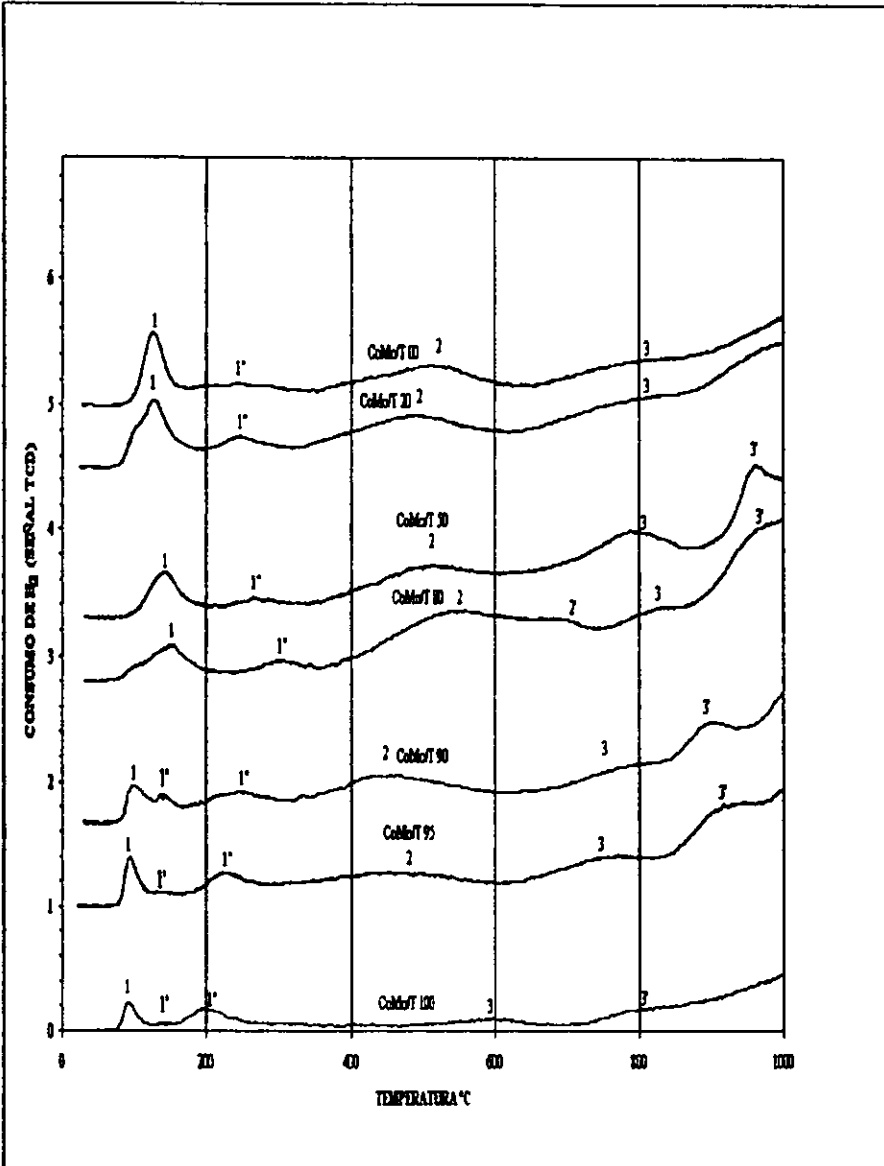


Figura 3.9. - TPR-S de la serie CoMo/Al₂O₃-TiO₂ sometida a prueba de actividad catalítica, señal TCD.

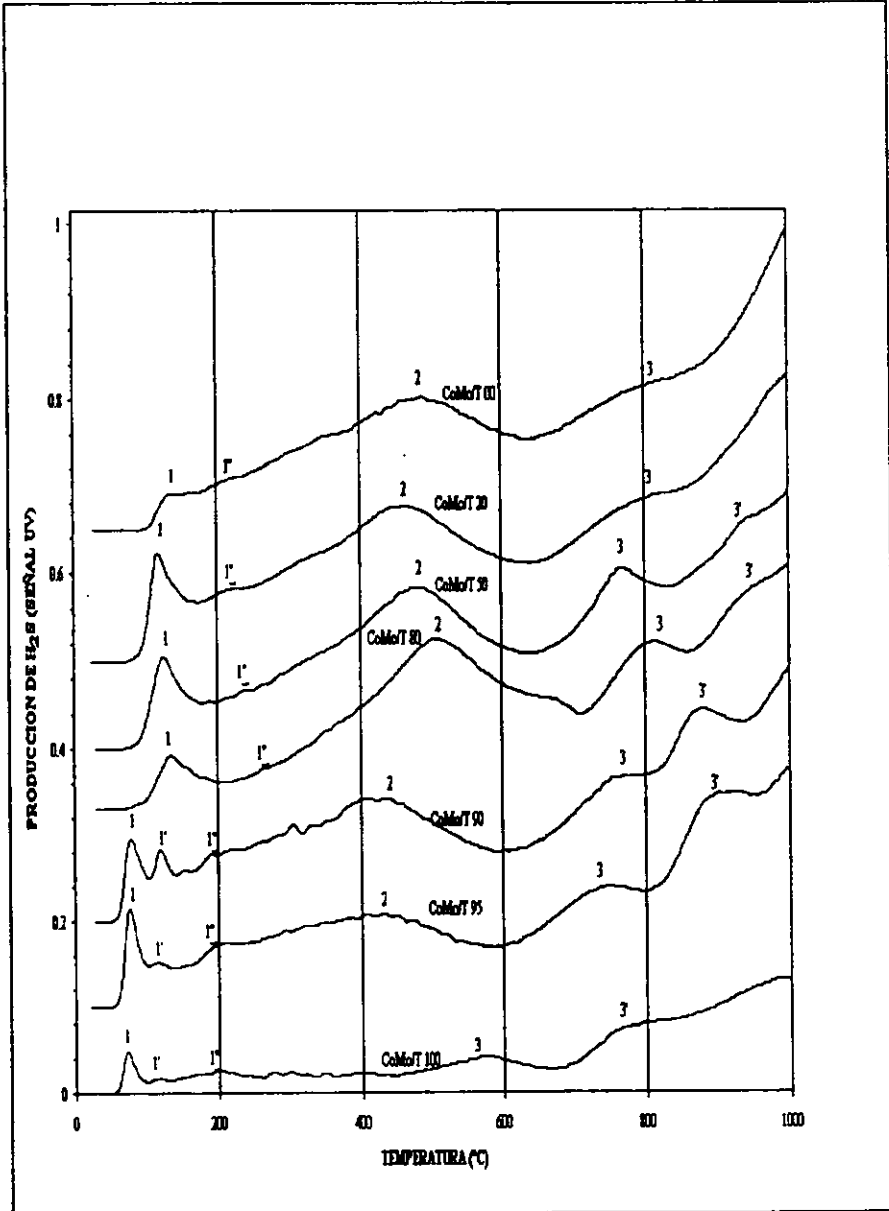


Figura 3.10. - TPR-S de la serie CoMo/Al₂O₃-TiO₂ sometida a reacción, señal UV.

Si se comparan los termogramas TPR-S de los catalizadores que fueron sometidos a la prueba de actividad catalítica (figuras 3.9 y 3.10) con los correspondientes a los catalizadores que no fueron sometidos a dicha prueba (figuras 3.4 y 3.5) se aprecia que las regiones II y III presentan prácticamente el mismo comportamiento, por lo que en esta sección se omite su análisis para no ser repetitivos.

Por otro lado se puede ver que la región I es la que presenta grandes diferencias, debido a ello el análisis se enfoca básicamente a esta región. Así pues, tenemos al pico 1, el cual se observa en todos los catalizadores y en ambos termogramas (figuras 3.9 y 3.10) y que corresponde como se había visto en los TPR-S anteriores a la reducción de especies S_x (que son los que conforman los sitios de coordinación insaturados o sitios activos).

Se aprecia además que la temperatura del máximo de este pico es mayor para los catalizadores que contienen de 0 a 80 % de titania en el soporte, mientras que en los catalizadores cuyo contenido de titania va de 90 a 100 % el máximo del pico se desplaza a temperaturas menores, parece entonces que en los catalizadores con alto contenido de titania en el soporte la reducción de las especies S_x es más fácil que en los catalizadores con mayor contenido de alúmina; también se observa en los catalizadores con 90, 95 y 100 % de titania la presencia de un pequeño pico identificado como 1', el cual también ha sido encontrado en estudios anteriores realizados por Scheffer⁽¹⁷⁾ para el sistema $CoMo/Al_2O_3$, especialmente cuando la carga de Co es elevada, dicho pico se atribuye a la formación de especies "CoMoS". A partir de nuestros resultados podemos decir que la formación de las especies "CoMoS" no sólo depende del contenido de Co,

sino también de las condiciones de sulfuración y del soporte, pues vemos que este pico solo aparece en catalizadores cuyo soporte tiene un elevado contenido de titania y que fueron sometidos a la prueba de actividad catalítica.

Después tenemos el pico 1'', que para el caso del termograma de la figura 3.10 es poco perceptible en los catalizadores con 0 y 20 % de titania; apenas perceptible en los catalizadores con 50 y 80 % de titania y bien definido cuando el contenido de titania en el soporte es 90, 95 y 100 %. Por otro lado el pico correspondiente al CH_2 identificado con 1'' en el termograma de la figura 3.9 esta bien definido en todos los catalizadores; otra característica importante es que el pico 1'' debido al CH_2 es claramente mayor que el pico correspondiente a la PH_2S , además el pico 1'' solo aparece en los catalizadores sometidos a la prueba de actividad, esto nos hace pensar que la especie que le da origen esta íntimamente ligada al proceso de reacción catalítica, y aunque no se tiene una idea clara de cual sea dicha especie, es muy probable que sea un compuesto sulfurado de cobalto-titania, pues el pico es más notorio cuando el contenido de titania es elevado.

La tabla 3.7 muestra el CH_2 y la PH_2S totales durante el TPR-S de la serie $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ después de reacción. Si se compara ésta con la tabla 3.5 correspondiente a la misma serie pero sin ser sometida a reacción se puede ver que en los catalizadores de 0 a 90 % de titania en el soporte la PH_2S no difiere, mientras que en los demás catalizadores se puede ver un aumento en la PH_2S después de la prueba de actividad catalítica, especialmente en el catalizador que contiene 100 % de titania, donde la PH_2S llega a ser el doble. Con lo que respecta al CH_2 se ve que en todos los

catalizadores aumenta después de reacción a excepción del catalizador que no contiene titanio en el soporte, esto se explica bien si se toma en cuenta el consumo de hidrogeno correspondiente al pico 1" del termograma de la figura 3.9 y el cual no aparece en el termograma de la figura 3.5 correspondiente al CH_2 en el TPR-S de los catalizadores que no son sometidos a reacción.

Tabla 3.7. - CH_2 y PH_2S totales durante el TPR-S de los catalizadores de la serie CoMo/ Al_2O_3 - TiO_2 sometidos a reacción.

Catalizador	PH_2S (μmoles)	CH_2 (μmoles)	Relación $\text{CH}_2/\text{PH}_2\text{S}$	Relación $\text{CH}_2/\text{PH}_2\text{S}$ de la tabla 3.5
CoMo/T 00	207.6	510.33	2.45	3.0
CoMo/T 20	234.7	760	3.23	3.32
CoMo/T 50	229.2	755.30	3.29	2.59
CoMo/T 80	209.5	790.9	3.77	2.46
CoMo/T 90	165.6	579.3	3.498	2.35
CoMo/T 95	188.4	699.7	3.71	2.73
CoMo/T 100	83.3	354.8	4.25	4.74

El aumento en la PH_2S que registran los catalizadores con alto contenido de titanio después de la prueba de actividad catalítica sugiere que durante este proceso se favorece la sulfuración de tales catalizadores.

La tabla 3.8 muestra la PH_2S y CH_2 para la región I de los catalizadores sometidos a

reacción, en la cual se puede ver sin tomar en cuenta a los catalizadores cuyo soporte es puro que ambas cantidades disminuyen al aumentar el contenido de titania, volviendo a aumentar en los catalizadores con 90 y 95 % de titania.

Tabla 3.8. - CH_2 y PH_2S para la región I de los catalizadores sometidos a reacción catalítica.

Catalizador	PH_2S (mmoles)	$\text{PH}_2\text{S}/\text{Mo}$	CH_2 (mmoles)	CH_2/Mo	Relación $\text{CH}_2/\text{PH}_2\text{S}$
CoMo/T 00	0.02675	0.121	0.09806	0.4461	3.665
CoMo/T 20	0.03933	0.159	0.127	0.5113	3.229
CoMo/T 50	0.0326	0.1258	0.0758	0.2926	2.325
CoMo/T 80	0.0209	0.077	0.0748	0.2791	3.57
CoMo/T 90	0.02048	0.1335	0.0733	0.4781	3.579
CoMo/T 95	0.03515	0.2264	0.1329	0.8563	3.780
CoMo/T 100	0.0138	0.4194	0.0913	2.775	6.618

Si se toma en cuenta la relación entre la reducción de las especies de la región I con la actividad catalítica se podría decir sin tomar en cuenta a los catalizadores que utilizan soportes puros que en los catalizadores con 90 y 95 % de titania la actividad aumentará.

La tabla 3.9 muestra la relación entre la PH_2S antes de reacción (PH_2S A.R.) y la PH_2S después de reacción (PH_2S D.R.) y de igual manera la relación correspondiente al CH_2 .

Tabla 3.9. - Relaciones PH_2S y CH_2 en la región I antes y después de reacción.

Catalizador	PH_2S A.R./ PH_2S D.R.	CH_2 A.R./ CH_2 D.R.
CoMo/T 00	1.52	0.84
CoMo/T 20	1.56	1.01
CoMo/T 50	0.77	0.51
CoMo/T 80	1.85	0.84
CoMo/T 90	1.36	0.63
CoMo/T 95	1.02	0.45
CoMo/T 100	0.80	0.20

Esta tabla nos ayudará a ver con mayor facilidad los cambios que experimentan los catalizadores en la región I después de la prueba de actividad catalítica.

En lo referente a la PH_2S encontramos que en la serie sometida a reacción se produce menos H_2S en los catalizadores que contienen de 0 a 90 % de titania, exceptuando el catalizador que contiene 50 % de titania, lo cual indica que durante la prueba de actividad estos catalizadores sufren cierta desactivación, mientras que el catalizador con 95 % mantiene la PH_2S antes y después de la prueba, y el soportado en titania pura produce mas H_2S después de la reacción esto demuestra que los catalizadores con elevado contenido de titania son estables o incluso sufren cierta activación en las condiciones de reacción. Por otro lado el CH_2 en la región I aumenta en todos los catalizadores sometidos a reacción.

Por último la figura 3.11 muestra la $\text{PH}_2\text{S}/\text{Mo}$ para la región I antes y después de reacción al igual que la actividad intrínseca en función del contenido de titania en el soporte.

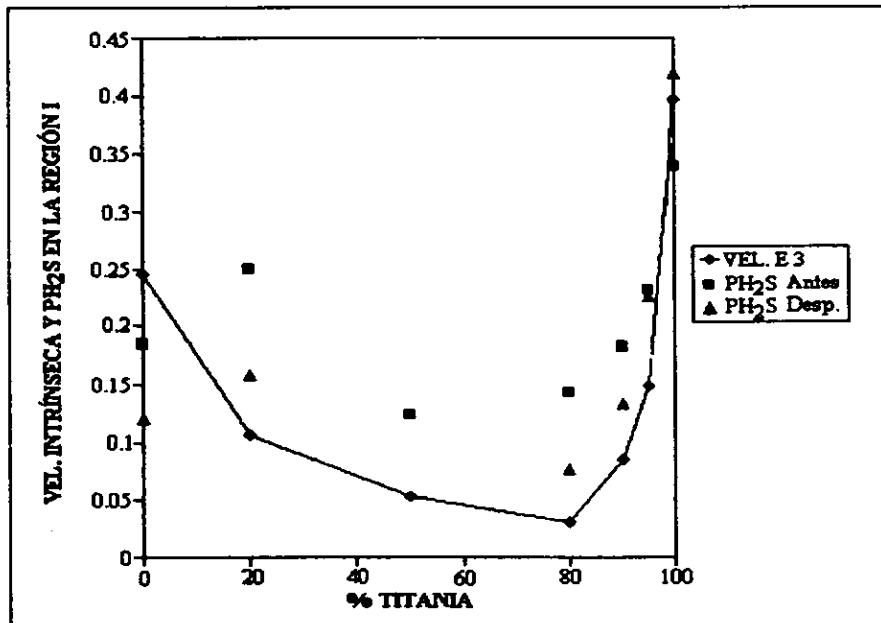


Figura 3.11. - Comparación entre la velocidad intrínseca y la PH_2S en la región I antes y después de reacción.

Se puede observar que las tres series siguen un comportamiento similar pero los resultados después de reacción son más parecidos a los de actividad catalítica, en base a esto se puede decir que la actividad catalítica esta relacionada con la PH_2S en la primera región, asociada a la reducción de las especies que ocupan los sitios de coordinación localizados en los bordes de los cristales de $\text{CoMo}^{(17)}$, con lo que se asevera que estos son los sitios activos en la reacción de HDS.

Al confrontar estos resultados con los correspondientes a la serie de catalizadores NiMo/Al₂O₃-TiO₂⁽¹⁰⁾, encontramos algunas diferencias sobre todo en la asignación de las especies responsables de los picos en la región I, encontramos por otro lado que la relación en cuanto a la PH₂S antes y después de reacción en la región I es mayor en la serie NiMo por lo que el grado de desactivación que sufren estos catalizadores es mayor al de la serie CoMo aquí estudiada, de hecho la PH₂S en la región I después de reacción en cada catalizador de la serie NiMo es menor a la correspondiente PH₂S de la serie CoMo, por lo que se esperaría que fueran menos activos, sin embargo los resultados de actividad muestran que los catalizadores de la serie NiMo son mas activos, de este hecho especulamos que la calidad de los sitios activos en estos catalizadores es mayor y por eso presentan una mejor actividad que los catalizadores de la serie CoMo, atribuyendo esta mejora exclusivamente al efecto promotor del níquel.

CONCLUSIONES

La reducción y sulfuración de los catalizadores de molibdeno promovido por cobalto depositados en soportes mixtos alúmina-titania se lleva a cabo en mayor grado cuando aumenta el contenido de titania en el soporte, debido a que el proceso se cataliza por la reducción paralela del titanio en presencia de H_2 . El hecho se atribuye exclusivamente al efecto del soporte, pues al confrontar estos resultados con estudios anteriores⁽¹⁰⁾ en donde el cobalto es sustituido por níquel se obtienen resultados similares, por lo que no se ve la influencia del promotor.

La velocidad de reacción intrínseca de los catalizadores CoMo depositados en soportes mixtos de alúmina-titania no supera la de los catalizadores CoMo que utilizan soportes puros de alúmina o titania. Sin embargo, los catalizadores con alto contenido de titania (90 y 95 %) tienen velocidades intrínsecas cercanas a las que presentan los depositados en soportes puros, además de que el catalizador con 95% de titania muestra una mayor velocidad específica que los catalizadores soportados en titania pura, resultado de la mejoría de las propiedades superficiales como el área específica.

Los catalizadores $CoMo/Al_2O_3-TiO_2$ con mayor contenido de titania son más selectivos a la formación de *n*-butano, esta selectividad cambia a butenos cuando aumenta el contenido de titania en el soporte, a excepción de los catalizadores con 90 y 95 %, en donde la conversión a *n*-butano vuelve a aumentar, lo cual concuerda con el comportamiento de la velocidad de reacción intrínseca, lo cual indica que estos

catalizadores combinan bien las características de ambos soportes en cuanto a selectividad y actividad.

La selectividad y actividad de los catalizadores CoMo en soportes mixtos de alumina-titania es dos o tres veces menor a los catalizadores de NiMo, lo que demuestra un mejor efecto promotor del níquel, debido a su mayor poder hidrogenante.

Los catalizadores de la serie CoMo/Al₂O₃-TiO₂ sometidos a reacción favorecen la formación de nuevas especies, especialmente cuando se incrementa contenido de titania como se puede ver a partir de los resultados TPR-S antes y después de reacción, en donde se aprecia que los catalizadores expuestos a reacción presentan además de los sitios de coordinación insaturados, especies identificadas como, "CoMoS".

La actividad catalítica se relaciona adecuadamente con la cantidad de especies reducidas en la región I del TPR-S, que ocupan los sitios de coordinación insaturados en los bordes de los cristales de sulfuros de Co y Mo, los cuales son considerados los sitios activos.

En los catalizadores con mayor contenido de titania la cantidad de sitios activos varía muy poco después la prueba de actividad catalítica, mientras que en los catalizadores con menor contenido de titania la cantidad de estos sitios disminuye, lo cual indica que el aumento de titania en el soporte da estabilidad a los catalizadores CoMo en las condiciones de reacción.

BIBLIOGRAFÍA

1. CASALS JARILLO NESTOR. DANIEL. Tesis "Estudio del efecto modificador fósforo en catalizadores de NiW/Al₂O₃-TiO₂ sobre la actividad catalítica en la hidroconversión de N-heptano", Facultad de Química, UNAM, 1997.
2. PAVANO RODRIGUEZ CLAUDIA. GUADALUPE. Tesis "Efecto de la modificación de soporte en catalizadores de Mo y Ni-Mo de hidrotratamiento. Hidrogenación de ciclohexano", Facultad de Química, UNAM, 1996.
3. ROSAS RAZO ULICES. Tesis "Evaluación catalítica de Mo sobre soportes mixtos ziconia-alúmina preparados por el método de sol-gel en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno", Facultad de Química, UNAM, 1996.
4. PIÑA SANDOVAL FLORA MARCELA. Tesis "Actividad hidrodesulfuradora de catalizadores de W soportados en soportes mixtos de titania-alúmina preparados por el método de sol-gel".
5. BECERRIL ROSAS MONICA. Tesis "Efecto del método de preparación sobre la actividad de catalizadores para hidrotratamiento", Facultad de Química, UNAM, 1997.
6. E. GULARI, J. Cat., 95, 33-40, (1985).
7. J. C. DUCHEF, E. M. VAN OERS, V. H. J. DE BEER, R. J. PRINS, 80, 386-402, (1983).
8. G. MURALI DHAR, F.E. MASSOTH AND J. SHABTAI, J. Cat. 85, 44-52,

(1984).

9. E. OLGUIN, M. VRINAT, L. CEDEÑO, J. RAMIREZ, M. BURQUE, A. LOPEZ AGUDO, *Appl. Cat.* 165, 1-13, (1997).
10. ZANELLA SPECIA RODOLFO, Tesis "Efecto de la titanía sobre la activación de catalizadores NiMo para HDS", FES-Cuautitlan UNAM, Estado de México, 1998.
11. ORDÓÑEZ LOPEZ LUIS CARLOS, Tesis "Estudio del grado de sulfuración de catalizadores de Mo y NiMo soportados sobre Al₂O₃ y TiO₂", UNAM, México D.F., 1998.
12. LEMAITRE J.L., *Caracterización de catalizadores*, McGraw-Hill, México, 1985.
13. P. ARNOLDY, J.A.M. VAN DEN HELKANT, G.D. DE BOK AND J.A. MOULIJN, *J. Cat.*, 92, 35-55, (1985).
14. Z.B. WEI, Q. XIN, X. GUO, L. SHAM, P. GRANGE AND B. DELMON, *Appl. Cat.*, 75, 175-191, (1991).
15. B. SCHEFFER, N.J.J. DEKKER, P.J. MANGNUS AND J.A. MOULIJN, *J. Cat.*, 121, 31-46, (1990).
16. Z.B. WEI, S. JIANG, Q. XIN, S. SHENG AND G. XIENG, *Cat. Lett.*, 11, 365-374, (1991).
17. B. SHEFFER, E.M. VAN OERS, P. ARNOLDY, V.H.J. DE BEER AND J. MOULIJN, *Appl. Cat.*, 25, 303-308 (1986).
18. BURCH R. AND COLLINS A., *Appl. cat*, 34, 236-342 (1987).

19. TOMAS R., VAN OERS E.M., DE BEER V.H.J., MEDEMA J. AND MOULIJN,
J. Cat., 76, 241-253 (1982).

APÉNDICE I

Determinación del consumo y producción de H₂S durante el TPS y el TPR-S

Para obtener el consumo y producción de H₂S es necesaria una relación entre la absorbancia (A) y la fracción mol de H₂S (y_{H₂S}), esta ha sido determinada previamente⁽¹⁰⁾, encontrando que la relación es:

$$y_{H_2S} = 0.0216 * A$$

Otros datos importantes son: la velocidad de flujo, la cual es de 25 ml/min. para el TPR-S y 10 ml/min. para el TPS, este flujo se cambia a flujo molar suponiendo un comportamiento ideal de los gases:

$$PV = nRT$$

Las condiciones son:

$$P = 0.7697 \text{ atm. en la Cd. de México}$$

$$T = 293.15 \text{ K}$$

$$R = 0.08205 \text{ atm cm}^3/\text{mmol K}$$

$$V = \text{Flujo volumétrico (cm}^3/\text{min.)}$$

$$n = \text{flujo molar (mmol/min.)}$$

Para el caso del TPR-S (V=25 cm³/min.)

$$n = (25 \text{ cm}^3)(0.7697 \text{ atm}) / (0.08205 \text{ atm cm}^3/\text{mmol K})(293.15 \text{ K})$$

$$n = 0.8 \text{ mmol de mezcla/min.}$$

$n = 48 \text{ mmol de mezcla/hr}$

Para el caso del TPS ($V=10 \text{ cm}^3/7\text{min}$)

$$n = (10 \text{ cm}^3/\text{min})(0.7697 \text{ atm}) / (0.08205 \text{ atm cm}^3/\text{mmol K})(293.15 \text{ K})$$

$n = 0.320 \text{ mmol mezcla/min}$

$n = 19.2 \text{ mmol de mezcla/hr}$

Del software de adquisición de datos se obtiene lo siguiente:

Datos	Tiempo	Absorbancia
1	t_1	A_1
2	t_2	A_2
3	t_3	A_3
.	.	.
.	.	.
.	.	.
n	t_n	A_n

los cuales representan la variación de la absorbancia con respecto al tiempo durante la prueba TPS o TPR-S, debida al consumo o producción de H_2S , estos datos pueden convertirse a:

Datos	Tiempo (hr)	Fracc. mol ($y_{H_2S}=0.0216 \cdot A$)	Area (a)= $(t_2-t_1)(y_1+y_2/2)$
1	t_1	y_1	a_1
2	t_2	y_2	a_2
3	t_3	y_3	a_3
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
n	t_n	y_n	a_n

$$\text{área total} = a_T$$

de los cuales se obtiene el área bajo la curva por el método de los rectángulos con unidades de (hr.*mmol H₂S/mmol mezcla), con este dato y el flujo molar durante la prueba (TPS o TPR-S) se obtiene el consumo o producción total a partir de la fórmula:

$$X = (a_T) \cdot (n)$$

$$X = (\text{hr mmol H}_2\text{S/mmol de mezcla})(\text{mmol de mezcla/hr})$$

$$X = \text{mmol de H}_2\text{S}$$

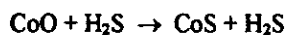
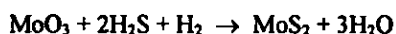
donde:

$$X = \text{consumo o producción de H}_2\text{S}$$

APÉNDICE II

Cálculo del consumo teórico de H₂S

El (CH₂S)_T se calcula en base al requerimiento estequiométrico de H₂S, suponiendo que sólo se sulfuran las especies de Mo y Co, de acuerdo con las siguientes reacciones:



El número de mmoles de MoO₃ y CoO calculado en cada catalizador y el consumo teórico de H₂S fue:

Catalizador	mmol Mo	mmol Co	mmol H ₂ S Consum.
CoMo/T 00	0.2198	0.0934	0.534
CoMo/T 20	0.2473	0.1060	0.601
CoMo/T 50	0.2591	0.1109	0.630
CoMo/T 80	0.2716	0.1162	0.660
CoMo/T 90	0.1533	0.0656	0.373
CoMo/T 95	0.1552	0.0664	0.377
CoMo/T 100	0.0329	0.0141	0.080

APÉNDICE III

Cálculo de la velocidad de reacción específica

Para el cálculo de la velocidad de reacción específica se puede usar la fórmula siguiente:

$$R_a = 4.261 \times 10^{-7} \cdot X_A/W$$

Donde:

R_a = velocidad de reacción específica (g/mol de tiof./g cat. seg.)

X_A = conversión de tiofeno a la salida del reactor

W = masa del catalizador en (g.)

La fórmula ha sido deducida en el apéndice I de la referencia (10) y puede ser usada en este caso, pues la concentración y el flujo de la mezcla reaccionante es la misma. Por medio de esta fórmula y las conversiones que se muestran a continuación se puede obtener la velocidad de reacción específica.

El peso del catalizador fue de 0.25 g. en todos los experimentos.

Tabla de conversión de tiofeno

Catalizador	TEMPERATURA °C				
	240	220	200	180	160
CoMo/T 00	0.1103	0.04041	0.01329	0.00376	0.001127
CoMo/T 20	0.05381	0.0193	0.00615	0.00379	0.00053
CoMo/T 50	0.0280	0.0102	0.00323	0.00129	0.00034
CoMo/T 80	0.017067	0.00615	0.00211	0.000732	—
CoMo/T 90	0.0266	0.00909	0.00310	0.00133	0.00049
CoMo/T 95	0.0470	0.0173	0.00612	0.00223	0.00062
CoMo/T 100	0.0265	0.00979	0.003080	0.000889	0.00037

Tabla de velocidades de reacción específica(gmol de tiofeno convertido/g catalizador segundo)

Catalizador	TEMPERATURA °C				
	240	220	200	180	160
CoMo/T 00	2.17E-07	7.95E-08	2.61E-08	7.40E-09	2.21E-09
CoMo/T 20	1.05E-07	3.80E-08	1.21E-08	7.46E-09	1.05E-09
CoMo/T 50	5.52E-08	2.02E-08	6.36E-09	2.55E-09	6.89E-10
CoMo/T 80	3.36E-08	1.21E-08	4.17E-09	1.44E-09	—
CoMo/T 90	5.24E-08	1.79E-08	6.11E-09	2.62E-09	9.77E-10
CoMo/T 95	9.26E-08	3.41E-08	1.20E-08	4.39E-09	1.23E-09
CoMo/T 100	5.23E-08	1.92E-08	6.06E-09	1.75E-09	7.40E-10

APÉNDICE IV

Cálculo de la velocidad intrínseca o Turnover (TOF)

La velocidad de reacción intrínseca involucra el área específica que es distinta para todos los catalizadores, lo que nos permite compararlos.

Para calcular la velocidad de reacción intrínseca partimos de la velocidad de reacción específica (Ra), obteniendo el TOF mediante las siguientes relaciones:

$$\text{TOF} = (-R_a)(\text{mol tiof./g cat. seg.}) * (N)(\text{molec. tiof./mol tiof.}) * (\text{nm}^2/2.8 \text{ átom. Mo}) * \\ (10^{-18} \text{ m}^2/1 \text{ nm}^2) * (1/S_g)(\text{g}_{\text{Soport}}/\text{nm}^2) * W(\text{g}_{\text{cat.}}/\text{g}_{\text{Soport}})$$

$$\text{TOF} = (-R_a) * 10^{-18} * N * W/2.8 * (s_g)$$

$$\text{TOF} = \text{molec. Tiofeno/átomo de Mo seg.}$$

Donde:

N = Número de Avogadro

S_g = Area específica del soporte

y definimos W como la relación de masa del catalizador al soporte, para 1 gramo de soporte se tiene:

$$W = 1 \text{ g. de soporte} + X_g \text{ MoO}_3 + Y_g \text{ CoO} / 1 \text{ g. de soporte}$$

En donde los gramos de MoO₃ (X_g MoO₃) y CoO (Y_g CoO) están dados por:

$$X_g \text{ MoO}_3 = S_g + (2.8E18/N) * PM_{\text{MoO}_3}$$

$$Y_g \text{ CoO} = s_g * (2.8E18/N) * PM_{\text{CoO}} * (3/7)$$

sustituyendo estos valores en la igualdad de W, tenemos:

$$\text{TOF} = (-R_a * 10^{-18} * N / (2.8 * S_g)) * (1 + 2.8E18 * PM_{\text{MoO}_3} * S_g / N + 2.8E18 * PM_{\text{CoO}} * S_g + 2.8E18 * PM_{\text{CoO}} * S_g * 3/7 * N)$$

Reduciendo términos:

$$\text{TOF} = R_a * ((N / 2.8E18 * S_g) + PM_{\text{MoO}_3} + (3/7) * PM_{\text{CoO}})$$

Y a partir de esta última ecuación se puede conocer la actividad intrínseca de los catalizadores.

Tabla de velocidad de reacción intrínseca (molécula de tiofeno convertida/átomo de molibdeno segundo).

Catalizador	TEMPERATURA °C				
	240	220	200	180	160
CoMo/T 00	2.46E-04	9.03E-05	2.97E-05	8.41E-06	2.52E-06
CoMo/T 20	1.06E-04	3.83E-05	1.22E-05	7.53E-06	1.06E-06
CoMo/T 50	5.32E-05	1.94E-05	6.13E-06	2.46E-06	6.63E-07
CoMo/T 80	3.09E-05	1.11E-05	3.83E-06	1.32E-06	
CoMo/T 90	8.54E-05	2.91E-05	9.95E-06	4.28E-06	1.59E-06
CoMo/T 95	1.49E-04	5.49E-05	1.94E-05	7.06E-06	1.98E-06
CoMo/T 100	3.97E-04	1.46E-04	4.60E-5	1.32E-05	5.62E-05

APÉNDICE V

Selectividad de los catalizadores

La selectividad de cada uno de los productos se obtiene como:

Selectividad = moles del compuesto de interés/moles totales de los productos.

En el producto están presentes los siguientes compuestos: *n*-butano, 1 buteno, *cis* 2-buteno, *trans* 2-buteno. Las selectividades obtenidas a las diferentes temperaturas son:

Temperatura = 240 °C

Catalizador	1-Buteno	<i>n</i> -Butano	<i>Cis</i> 2-Buteno	<i>Trans</i> 2-Buteno
CoMo/T 00	0.1374	0.4065	0.2711	0.1848
CoMo/T 20	0.1518	0.3203	0.3187	0.2090
CoMo/T 50	0.1674	0.2811	0.3325	0.2188
CoMo/T 80	0.1995	0.2346	0.3356	0.2302
CoMo/T 90	0.2003	0.2536	0.3248	0.2216
CoMo/T 95	0.1690	0.3017	0.3172	0.2119
CoMo/T 100	0.3146	0.1682	0.2962	0.2209

Temperatura = 220 °C

Catalizador	l-Buteno	n-Butano	Cis 2-Buteno	Trans 2-Buteno
CoMo/T 00	0.1762	0.3373	0.2870	0.1994
CoMo/T 20	0.1822	0.2784	0.3267	0.2126
CoMo/T 50	0.1965	0.2475	0.3374	0.2184
CoMo/T 80	0.2392	0.2120	0.3259	0.2227
CoMo/T 90	0.2481	0.2314	0.3095	0.2108
CoMo/T 95	0.2083	0.2639	0.3165	0.2110
CoMo/T 100	0.3740	0.1730	0.2613	0.1914

Temperatura = 200 °C

Catalizador	l-Buteno	n-Butano	Cis 2-Buteno	Trans 2-Buteno
CoMo/T 00	0.2996	0.0439	0.3829	0.2735
CoMo/T 20	0.2157	0.2568	0.3207	0.2066
CoMo/T 50	0.2397	0.2228	0.3287	0.2087
CoMo/T 80	0.2851	0.2166	0.3014	0.1968
CoMo/T 90	0.2938	0.2462	0.2791	0.1808
CoMo/T 95	0.2439	0.2634	0.2991	0.1933
CoMo/T 100	0.4097	0.1903	0.2397	0.1602

Temperatura = 180 °C

Catalizador	1-Buteno	<i>n</i> -Butano	<i>Cis</i> 2-Buteno	<i>Trans</i> 2-Buteno
CoMo/T 00	0.2597	0.3144	0.2466	0.1790
CoMo/T 20	0.2474	0.2367	0.3153	0.2004
CoMo/T 50	0.2276	0.2682	0.3046	0.1993
CoMo/T 80	0.3823	0	0.3611	0.2565
CoMo/T 90	0.2343	0.3486	0.2598	0.1572
CoMo/T 95	0.2756	0.2802	0.2725	0.1716
CoMo/T 100	0.4150	0.097	0.3206	0.1673

Temperatura = 160 °C

Catalizador	1-Buteno	<i>n</i> -Butano	<i>Cis</i> 2-Buteno	<i>Trans</i> 2-Buteno
CoMo/T 00	0.2761	0.3017	0.2394	0.1827
CoMo/T 20	0.3266	0	0.4262	0.2470
CoMo/T 50	0.3302	0	0.4457	0.2240
CoMo/T 90	0.3382	0	0.4455	0.2161
CoMo/T 95	0.3039	0.1220	0.3731	0.2008
CoMo/T 100	0.3133	0	0.5450	0.1416